

ACTA PHYSICA AUSTRIACA

UNTER MITWIRKUNG DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
HERAUSGEGEBEN VON

FRITZ REGLER UND HANS THIRRING

WIEN

WIEN

SCHRIFTLEITUNG

PAUL URBAN
GRAZ

11. BAND 2. HEFT

MIT 69 ABBILDUNGEN

(AUSGEGEBEN IM AUGUST 1957)



WIEN
SPRINGER-VERLAG
1957

Die **Acta Physica** erscheinen zwangsläufig nach Maßgabe der eingelauftenen Arbeiten in Heften wechselnden Umfangs, die zu Bänden von 400 bis 500 Seiten vereinigt werden. Arbeiten können in den Sprachen der internationalen Kongresse erscheinen.

Manuskripte sind entweder an die Schriftleitung der „Acta Physica Austriaca“, Prof. Dr. PAUL URBAN, Graz, Universitätsplatz 5, oder an den Springer-Verlag, Wien I., Mölkerbastei 5, zu richten; alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I., Mölkerbastei 5, Tel. 63 76 71 Serie Telegrammadresse: Springerbuch Wien.

Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen. Die Autoren erhalten 100 Separata ihrer Arbeit kostenlos und können maximal weitere 100 Separata zum angemessenen Preis beziehen. Die Bestellung muß mit dem dem Fahnenabzug beigelegten Bestellzettel bei der Rücksendung der korrigierten Fäden erfolgen.

Allgemeine Richtlinien für die Abfassung von Beiträgen: Die Arbeit soll klar und verständlich geschrieben sein. Es ist Rücksicht auf jene Leser zu nehmen, die nicht mit demselben Problem vertraut sind. Auch ohne übermäßige und nicht verantwortbare Breite der Darstellung kann häufig ein eingetüpter kleiner Satz dem Leser eine Stunde Nachdenken ersparen. Jede Niederschrift soll ein Ringen um das richtige Wort an der richtigen Stelle sein. Die Herausgeber erachten es als ihre Pflicht, Abhandlungen, die nach ihrem Dafürhalten den üblicherweise zu stellenden Anforderungen in dieser Hinsicht nicht voll entsprechen, zur Umarbeitung zurückzusenden.

Umfang: Obere Grenze etwa ein Druckbogen; längere Abhandlungen sind zu unterteilen.

Äußere Form: Maschinenschrift; einseitig beschriebene, fortlaufend bezifferte Blätter, linksseitig mit breitem freiem Rand.

Titelkopf: Titel der Arbeit (soll bereits unmißverständlich kennzeichnend für den behandelten Gegenstand sein). Darunter der Name des Verfassers mit ausgeschriebenem Vornamen. Darunter Angabe des Institutes, aus dem die Arbeit stammt, oder Privatanschrift des Verfassers; darunter „Mit ... Abbildungen.“.

Zusammenfassungen: Der Abhandlung vorangestellt wird eine zusammenfassende Übersicht in Kleindruck. Sie dient als einführender erster Überblick für den Leser und als Vorlage für die Referenten der Referatenblätter. Die Übersicht soll trotz gedrängter Darstellung alles enthalten, was der Verfasser an seiner Arbeit in bezug auf Problemstellung, Methodik und Ergebnisse für unerlässlich zu ihrer Beurteilung hält. Zu einer Beurteilung auch durch den Nichtfachmann!

Tabellen: Die Übersichtlichkeit einer Tabelle und damit das Erreichen ihres Zweckes kann sehr gefördert werden durch Sorgfalt in der Wahl der Überschriften sowohl für die Tabelle als Ganzes als für die einzelnen Zeilen und Kolonnen. Die gewählten Einheiten müssen klar ersichtlich, die Abkürzungen verständlich sein.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

11. Band/2. Heft Inhaltsverzeichnis

Seite

Ortner, G. In memoriam GERHARD KIRSCH	129
Gustafson, W. A. and M. Z. v. Krzywoblocki. On Multiplicity Theorems and an Exact Solution in Diabatic Flow. Part I	131
Ledinegg, E., P. Urban und L. Breitenhuber. Zur Theorie und Meßtechnik des Relaxationsbereiches von Dipolmolekülen	147
Haefer, R. und A. A. Mohamed. Über die Bildung dünner Schichten in der selbständigen elektrischen Gasentladung im transversalen Magnetfeld . .	193
Haefer, R. und A. A. Mohamed. Die selbständige elektrische Gasentladung im Magnetfeld als Hilfsmittel der übermikroskopischen Präparationstechnik	221
Lihl, F. Wirkung nichtmetallischer Einschlüsse in weichmagnetischen Werk- stoffen	232
Hofmann, H. Über die Deutung der MAXWELLSchen Gleichungen mit Hilfe elektrischer und magnetischer Mengen	241
Pfahl, A. Über Spektren und Nachleuchtdauer von Zementphosphoren . .	252
Buchbesprechungen	269

In memoriam Gerhard Kirsch

Am 15. September 1956 hat ein jäher Tod dem tätigen Leben von GERHARD KIRSCH ein völlig unerwartetes Ende bereitet. Obwohl er schon seit einem Jahrzehnt mit der österreichischen Physik nur mehr wenig Kontakt hatte, war er bis zu seinem Tode rastlos tätig in der Verfolgung seiner geologischen Interessen. Diese hatten ihn schon immer, auch während seiner hauptamtlichen Tätigkeit als Assistent und später als Professor für Physik an der Universität Wien, sehr in Anspruch genommen, wie man überhaupt sagen kann, daß er sich selbst nie als einen bloßen Physiker betrachtete, sondern als einen für alle Gebiete der anorganischen Naturwissenschaften gleichmäßig interessierten Naturforscher. Für das moderne Spezialistentum hatte er gar keine Neigung, ohne aber dadurch einer oberflächlichen Vielseitigkeit zu erliegen. Er war in allen Dingen, die er in Angriff nahm, ein höchst unabhängiger Denker und erweiterte seine Kenntnisse in erster Linie durch eigenes Denken und experimentelle Arbeit. Er verfügte über eine ungewöhnliche wissenschaftliche Phantasie und Kombinationsgabe, die er freilich nicht immer durch ein kritisches Urteil zu zügeln wußte. Aber jeder hat auch die Fehler zu seinen Vorzügen.

Sein Hauptarbeitsgebiet in der Physik war die Radioaktivität, die er physikalisch und chemisch in gleicher Weise beherrschte. Besonders beschäftigte ihn der Zusammenhang mit den geologischen Fragen der Uran- und Thoriumvorkommen und ihrer genetischen Probleme. Schon 1928 erschien sein Buch „Geologie und Radioaktivität“, das eine ganze Reihe äußerst anerkennender Besprechungen im In- und Ausland erfuhr. Die geologische Zeitmessung ist in diesem Buch besonders eingehend und in origineller Weise behandelt. Auf Grund seiner Arbeiten wurde er auch ständiger Mitarbeiter des Committee for measurement of geological times through atomic disintegration. 1924 wurde ihm von der Österreichischen Akademie der Wissenschaften der HAITINGER-Preis für Physik verliehen. Seine immer stärker werdende Neigung für Probleme der Geologie im weitesten Sinne fand einen weiteren Niederschlag in dem 1938 erschienenen Buch: „Geomechanik“, das einen Versuch darstellt, die „in einem Himmelskörper von der Ausdehnung unseres Planeten zu erwartenden physikalischen Vorgänge systematisch zu untersuchen“. Es liegt natürlich in der Natur einer solchen großangelegten und weitausgreifenden Konzeption, daß sie viel Hypothetisches enthält. Einer der Referenten des Buches schließt seine Besprechung mit den Worten:, der Verfasser zeigt, daß er nicht nur den Mut,

sondern auch das Rüstzeug zu einer großzügigen Synthese besitzt. Geologie und Geophysik werden an seinen Ausführungen nicht vorübergehen dürfen“.

Eine seinen vielseitigen Interessen im besonderen Maße entgegenkommende Aufgabe wurde ihm durch seine Berufung zum Leiter des Forschungsinstitutes Gastein gestellt, die im Jahre 1938 erfolgte. Dieses Institut hat die Aufgabe, die Wirkungen des Gasteiner Kurmilieus wissenschaftlich zu erforschen und zu begründen. Während der Jahre 1938—1942, in denen KIRSCH neben seiner Professur für Experimentalphysik in Wien, dieses Institut leitete, konnte er mit einer Reihe von Mitarbeitern ein umfangreiches physikalisches, chemisches und medizinisches Arbeitsprogramm durchführen.

Für die menschlichen Eigenschaften des Verewigten konnte wohl jeder, der ihn näher gekannt und mit ihm gearbeitet hat, nur die größte Sympathie und Achtung haben. Er war ein durchaus edler Charakter von reinster idealer Gesinnung, der, wie es solchen Menschen häufig geht, auch in anderen immer das Gute sieht und sich auch von ihnen irreleiten lässt. Für seine gelegentlichen Irrtümer mußte er selbst bezahlen, aus seinen überwiegenden Vorzügen haben seine Freunde und Schüler reichen Nutzen gezogen. Diese werden sich stets dankbar zu ihm bekennen.

Wien, 15. März 1957.

GUSTAV ORTNER

On Multiplicity Theorems and an Exact Solution in Diabatic Flow

Part I

By

W. A. Gustafson and M. Z. v. Krzywoblocki*

University of Illinois, U.S.A.

With 4 Figures

(Received May 18, 1956)

Summary

The authors develop the concept of multiplicity of diabatic flows having the same streamline pattern, which yields a Substitution Principle and the associated canonical equations. This concept is then broadened by constructing two other Substitution Principles which relate diabatic flows having similar streamline patterns. A one-parameter family of exact solutions of the diabatic flow equations is presented in terms of the usual variables; this family behaves according to a polytropic law. It is shown that the canonical system of equations furnishes the identical family of flows.

Introduction

The study of isentropic rotational flow is somewhat more complicated than isentropic irrotational flow, and it has been only comparatively recently that significant progress has been made in this field. Probably one of the earliest examples of an exact solution in isentropic rotational plane flow was presented by KIEBEL [5]¹ in 1946. Early in 1947, MUNK and PRIM [6] published a theory of multiplicity of flows having the same streamline pattern which aided in the formulation of the canonical equations of gas dynamics first published by HICKS, GUENTHER, and WASSERMAN [3], and independently by MUNK and PRIM [7] somewhat later. The canonical system offers considerable advantage because of its relative simplicity and because it lends itself well to the inverse method of solution, i.e. assuming a priori the form of the velocity vector based on certain desired geometrical or kinematical properties. A

* This paper originated from the dissertation done by Dr. W. A. GUSTAFSON under the direction of the senior author as a partial fulfillment of the requirements toward the Ph. D. degree at the University of Illinois.

¹ Numbers in brackets denote references.

comprehensive presentation of the use of inverse methods for solving the canonical equations in isentropic rotational flow is given by PRIM [8] covering plane, axially symmetric, and spatial flow fields.

The description of diabatic flow was given by HICKS [1], [2]. The equations describing the motion of the gas were presented in a canonical form somewhat similar to the isentropic canonical formulation, but containing an additional dependent variable defining the rate of heat addition. Using these diabatic canonical equations, HICKS, HEBRANK, and KRAVITZ [4] gave several examples of exact solutions by an inverse method.

In this paper, the concept of multiplicity of flows having the same streamline pattern is developed for diabatic flows which yields the Substitution Principle and the corresponding canonical equations analogous to the isentropic results. These canonical equations are slightly different than those given in [1], since heat per unit mass is used in the derivation rather than the rate of heat addition per unit mass. The concept of multiplicity is broadened somewhat by constructing two Substitution Principles which relate similar streamline patterns, but which correspond to the same system of canonical equations as derived for the Substitution Principle for identical streamline patterns.

In Chapter 5, a one-parameter family of exact solutions of the diabatic flow equations is presented in terms of the usual variables instead of the canonical formulation. This family of diabatic flows contains, for a particular value of the parameter, the isentropic rotational solution obtained by KIEBEL [5]. It is shown that all the members of this family of diabatic flows behave according to a polytropic law, each member of the family being associated with a different polytropic exponent.

In the last chapter, the canonical system of equations is investigated for the purpose of obtaining the same solution as developed in Chapter 5. Considering the polytropic nature of the flows and the form of the external heat addition function, it is possible to reduce the problem to one solved by PRIM [8] for isentropic flow, but with the ratio of specific heats replaced by the polytropic exponent. Thus, it is demonstrated that this particular problem can be solved by considering the diabatic flow equations either in their usual form or in canonical form.

1.0 Fundamental Concepts and Equations of Diabatic Flow

1.1 The Concept of Diabatic Flow

The theory of diabatic flow is based upon the usual assumptions of gas dynamics, i.e. the medium is inviscid, nonheat-conducting, and obeys the laws of a perfect gas. The heat distribution, which is referred to in this paper as an energy distribution, is assumed to be described by a specified function of the space coordinates, which implies physically that the energy is introduced by point sources or sinks distributed continuously in the flow field. This physical model obviously represents

a rather idealized type of problem, although it may approximate conditions experienced during combustion or chemical reaction.

The energy distribution function $Q(x, y)$ for plane flow is assumed to be defined over a certain region in the plane. If a particular system is considered, for example, a streamline with running coordinate s and defined by the value of the streamfunction ψ as a parameter, then the energy distribution can be written as $Q(s; \psi)$. Thus, it is clear that $Q(s; \psi)$ represents the total externally added energy given to the fluid along a streamline from an initial point, where the energy addition begins, to the point $(s; \psi)$. It is required that $Q(s; \psi)$ be continuous and possess continuous derivatives up to the required order.

1.2 The Generalized Bernoulli or Energy Equation

Considering an infinitesimal element of a streamline as a system, the quantity of externally added energy introduced into this system is dQ . This reversible process is described by the First Law of Thermodynamics as follows:

$$dQ = dE + p d(\varrho^{-1}), \quad (1.2.1)$$

where p is the pressure, ϱ the density, and $E = c_v T$ is the internal energy of a perfect gas defined as the product of the specific heat at constant volume and the absolute temperature. In the concept of diabatic flow, there is no heat crossing the boundary of the flow system by means of the usual notion of a thermodynamic process. Therefore, in a strict thermodynamic sense, the flow is adiabatic, but the term diabatic is introduced to distinguish the phenomena of energy addition from the usual thermodynamic processes involving heat conduction, radiation, etc. The definition of enthalpy is $h = E + p \varrho^{-1}$ and in differential form it becomes

$$dh = dE + \varrho^{-1} dp + p d(\varrho^{-1}). \quad (1.2.2)$$

Solving (1.2.2) for dE and substituting into (1.2.1) gives

$$dh = d(c_p T) = dQ + \varrho^{-1} dp, \quad (1.2.3)$$

where c_p is the specific heat at constant pressure. The equation of conservation of momentum along a streamline is essentially one dimensional and can be written in differential form as follows:

$$\varrho dq + \varrho^{-1} dp = 0, \quad (1.2.4)$$

where q is the velocity magnitude along a streamline. Substituting $\varrho^{-1} dp$ from (1.2.3) into (1.2.4) yields

$$\varrho dq + c_p dT - dQ = 0, \quad (1.2.5)$$

but since this equation refers to changes along a streamline, it may be rewritten in the following form:

$$d/ds (\frac{1}{2} q^2 + c_p T - Q) = 0. \quad (1.2.6)$$

Integrating (1.2.6) along a streamline yields

$$\frac{1}{2} q^2 + c_p T - Q = \text{constant}. \quad (1.2.7)$$

Using the equation of state for a perfect gas $\rho = \rho R T$, where R is the gas constant, equation (1.2.7) becomes

$$\frac{1}{2} q^2 + \nu(\nu - 1)^{-1} \rho \rho^{-1} - Q = \frac{1}{2} d^2(\psi), \quad (1.2.8)$$

where $\nu = c_p/c_v$, and $1/2 d^2(\psi)$ is a constant along a streamline but may be different for different streamlines. Equation (1.2.8) may be called a Generalized Bernoulli equation, and it represents the conservation of energy since it was derived from the First Law of Thermodynamics in conjunction with the momentum equation. Similarly, starting from the momentum equation and using the First Law of Thermodynamics in the derivation, the same result would be obtained thus implying a momentum relation. In order to be consistent throughout, equation (1.2.8) will subsequently be referred to as the energy equation.

1.3 The Pressure-Density-Entropy Relation

The entropy S is defined by $dS = T^{-1} dQ$. Dividing (1.2.3) by T and using the definition of entropy furnishes

$$c_p T^{-1} dT = dS + R \rho^{-1} d\rho, \quad (1.3.1)$$

and dividing (1.3.1) by c_v and integrating from an initial point to a particular point, the following equation results:

$$\rho \rho_0^{-1} = (\rho_0 \rho_0^{-1})^\nu \exp [(S - S_0) c_v^{-1}], \quad \text{or} \quad \rho = \vartheta(\psi) \rho_0^\nu \exp (S c_v^{-1}), \quad (1.3.2)$$

where $\vartheta(\psi) = \rho_0 \rho_0^{-\nu} \exp (-S_0 c_v^{-1})$, and the subscript 0 refers to the reference point. Consequently, even along a streamline in diabatic flow $\rho = \rho(\rho, S)$, whereas, along a streamline in isentropic flow $\rho = \rho(\rho)$.

Analogous to the definition for isentropic flow, the velocity sound is computed at constant entropy and using (1.3.2) may be presented as follows:

$$c^2 = (\partial \rho / \partial \rho)_S = \nu \rho \rho^{-1} = \nu R T, \quad (1.3.3)$$

where the subscript S means that the entropy is held constant for the indicated differentiation.

1.4 Equations Governing the Steady Motion of a Perfect Gas in Diabatic Flow

The equations describing the steady motion of an inviscid, nonheat conducting, perfect gas are the equations listed below, where the comma indicates partial differentiation with respect to the following index:

$$q_i q_{i,j} + \rho^{-1} \rho_{,i} = 0, \quad i = x, y, z, \quad (1.4.1)$$

$$(\rho q_i)_{,i} = 0, \quad i = x, y, z, \quad (1.4.2)$$

$$q_i S_{,i} = T^{-1} q_i Q_{,i}, \quad i = x, y, z, \quad (1.4.3)$$

$$\rho = \vartheta(\psi) \rho_0^\nu \exp (S c_v^{-1}). \quad (1.4.4)$$

1.5 Reference Points

In diabatic flow it is most convenient to consider a particular point on each streamline for use as a reference. Since the energy equation (1.2.8) is valid at all points on a streamline, it is valid at the extreme points,

e.g. a point where the flow is at rest, or a point where the flow reaches its ultimate velocity by expanding to zero pressure.

Considering a reference point where the flow is at rest, it must logically be assumed that $Q = 0$ at that point, thus from (1.2.8), the following is obtained:

$$\frac{1}{2} d^2(\psi) = \nu(\nu - 1)^{-1} p_0 \varrho_0^{-1}, \quad (1.5.1)$$

where the subscript 0 refers to the values taken at the point where $q = 0$ and $Q = 0$.

At the point where the pressure is zero, the ultimate velocity, denoted by "a" is attained by the flow and from (1.2.8), the following expression results:

$$\frac{1}{2} d^2(\psi) = a^2 - Q_a. \quad (1.5.2)$$

Hence, it appears that theoretically at least, the ultimate velocity "a" could take on any finite positive value depending upon Q_a . Since at the point in question, the pressure is zero, it is convenient to take $Q_a = 0$, which implies that along a streamline, energy is both added and removed to result in $Q_a = 0$, and $1/2 d^2(\psi) = a^2(\psi)$. The exact solutions obtained in Chapter 5 tend to substantiate this assumption. However, it may happen that one or both reference points do not exist for a particular example, as for flow in a closed circular channel. It is also possible that a reference point may lie at infinity. Nevertheless, it is still possible to use such points as a reference, since they provide a level to which the flow properties along a streamline may be referred. Of course, in some cases Q_a may also be a finite positive or negative magnitude,

2.0 Multiplicity of Diabatic Flows

2.1 Multiplicity of Flows Having the Same Streamline Pattern

For isentropic flow, a theory of multiplicity was presented by MUNK and PRIM [6] which showed that the basic equations of gas dynamics were satisfied by an infinite class of flows which possessed a common streamline pattern and pressure field. This resulted in a theorem referred to as the Substitution Principle, which related the various members of the class and led to the canonical formulation of the equations of gas dynamics.

An analogous situation exists for diabatic flows. The equations (1.4.1) to (1.4.4), which describe a diabatic flow problem, represent a system of six equations in the six dependent variables q_i , p , ϱ , and S , assuming that the energy distribution Q is specified, and that the equation of state $p = \varrho R T$ is used to eliminate T . The purpose of the study of multiplicity is to determine, from the entire class of flows which satisfy the system (1.4.1) to (1.4.4), a sub-class of flows, which have certain properties in common, and to obtain a group of transformations of the dependent variables which relate the members of this sub-class. This sub-class is referred to hereafter as a class. From this analysis, the Substitution Principle follows immediately, which leads to a reformulation of the system (1.4.1) to (1.4.4), which is called the canonical system.

This new system is composed of four equations in four unknowns in terms of a new type of velocity vector and the pressure, assuming that the energy distribution Q is specified.

The following analysis of multiplicity in diabatic flow is begun by considering a completely defined plane flow field, called the original flow. Next, an infinite class of flows is considered, called substitution flows, which are related to the original flow by a certain group of transformations of dependent variables under which the equations of gas dynamics are invariant. This group of transformations must be defined in such a way that all properties of a substitution flow can be determined from the original flow, and so that certain convenient properties are preserved, i.e. are invariants. In this section, a class of flows is considered which have identical streamline patterns and pressure fields. The equality of the pressure is stated as follows:

$$p^* = p, \quad (2.1.1)$$

where p is the pressure in the original flow, and p^* is the pressure for any member of the class of substitution flows. At first, only domains containing no shock waves are considered. The conditions for dynamic equilibrium normal to a streamline for the original flow and for a substitution flow respectively, are:

$$\frac{\partial p}{\partial n} = \rho q^2 \bar{R}^{-1}, \quad \frac{\partial p^*}{\partial n^*} = \rho^* q^{*2} \bar{R}^{*-1}, \quad (2.1.2)$$

where n refers to the normal direction to the streamline, and \bar{R} is the local radius of curvature. Since the pressure and the streamline pattern are the same for all flows under consideration i.e. $p^* = p$, $\frac{\partial p^*}{\partial n^*} = \frac{\partial p}{\partial n}$, $\bar{R}^* = \bar{R}$, thus the two equations (2.1.2) imply that

$$\rho^* q^{*2} = \rho q^2. \quad (2.1.3)$$

The local Mach number of the original flow is defined as $M = q c^{-1}$, where c is the local velocity of sound, and using (1.3.3), (2.1.1), and (2.1.3), it is clear that the Mach number is an invariant as shown below:

$$M = q / \sqrt{v p \rho^{-1}} = \sqrt{\rho q^2 / v p} = \sqrt{\rho^* q^{*2} / v p^*} = q^* c^{*-1} = M^*. \quad (2.1.4)$$

Dynamic equilibrium as expressed by the energy equation (1.2.8) must be maintained along a streamline, which has the following form after multiplying by 2ρ :

$$\rho q^2 + 2 v (v-1)^{-1} p - 2 \rho Q = \rho d^2, \quad (2.1.5)$$

and similarly for a substitution flow

$$\rho^* q^{*2} + 2 v (v-1)^{-1} p^* - 2 \rho^* Q^* = \rho^* d^{*2}. \quad (2.1.6)$$

Equating (2.1.5) and (2.1.6) and using (2.1.1) and (2.1.3) yields the following result:

$$Q^* = (2Q + d^2)(2Q^* + d^{*2})^{-1} \rho = l^2 \rho, \quad (2.1.7)$$

where $l^2 = (2Q + d^2)(2Q^* + d^{*2})^{-1}$. In order to investigate the nature of l^2 , consider the following:

$$[2Q(s; \psi) + d^2(\psi)] = l^2 [2Q^*(s; \psi) + d^{*2}(\psi)]. \quad (2.1.8)$$

Since the left side of (2.1.8) contains a term which depends only on ψ , it is necessary that the right hand side contain a similar term if the equation is to be valid for all values of ψ . In order to have on the right side of (2.1.8) a term corresponding to $d^2(\psi)$ independent of s for any form of the function $Q^*(s; \psi)$, which need not contain a term depending only on ψ , it is obvious that the product $l^2 d^{*2}$ must be independent of s , which implies that $l^2 = l^2(\psi)$. Hence, it is apparent that $l^2(\psi)$, which is a constant along a streamline although not identical for all streamlines, serves as a parameter that may be selected as desired to relate the original flow to a substitution flow. Equation (2.1.3) immediately shows, using (2.1.7), that $q^* = q l^{-1}$, and from the equation of state $p = \rho R T$, it is easily deduced, since p and ρ are given above, that $T^* = T l^{-2}$.

The sum $2Q + d^2$ is related to the corresponding sum by (2.1.8), but is is desirable to have all quantities related individually. This can be accomplished by considering the meaning of $d^2(\psi)$, which is the constant in the energy equation. As pointed out in section 1.5, there are two types of reference conditions which might be useful, i.e. a point where the flow is at rest, or a point where the ultimate velocity is attained by expansion to zero pressure. Applying the discussion of section 1.5, it is possible to derive transformation relations for Q and d^2 individually as shown below.

Considering first an initial point at rest where $q = 0$ and $Q = 0$, it is evident from the energy equation (1.2.8) that

$$d^2(\psi) = 2\nu(\nu-1)^{-1}p_0\rho_0^{-1}, \quad (2.1.9)$$

where the subscript 0 refers to the values at the initial point, and similarly for a substitution flow

$$d^{*2}(\psi) = 2\nu(\nu-1)^{-1}p_0^*\rho_0^{*-1}. \quad (2.1.10)$$

Using (2.1.9) and (2.1.10), equation (2.1.8) may be written as follows:

$$2Q^* + 2\nu(\nu-1)^{-1}p_0^*\rho_0^{*-1} = 2Ql^{-2} + 2\nu(\nu-1)^{-1}p_0\rho_0^{-1}l^{-2}. \quad (2.1.11)$$

The relations (2.1.1) and (2.1.7) hold for all points of each member of the class of flow fields under consideration, and hence, using these relations in (2.1.11), the last term on each side cancel each other leaving

$$Q^* = Ql^{-2}. \quad (2.1.12)$$

From (2.1.9) and (2.1.10) using (2.1.1) and (2.1.7), it is immediately evident that

$$d^{*2} = d^2l^{-2}, \quad (2.1.13)$$

and hence, transformation relations for each individual quantity have been derived for this reference condition.

Considering now a reference point where the ultimate velocity is attained, i.e. $Q = Q_a = 0$ and $p = 0$, the energy equation (1.2.8) yields

$$d^2(\psi) = a^2, \quad (2.1.14)$$

where a^2 is the square of the ultimate velocity, and similarly for a substitution flow

$$d^{*2}(\psi) = a^{*2}. \quad (2.1.15)$$

As before, using (2.1.8) and the result $q^* = q l^{-1}$ along with (2.1.14) and (2.1.15), it is easily shown that again

$$Q^* = Q l^{-2}, \quad d^{*2} = d^2 l^{-2}, \quad \text{or} \quad a^{*2} = a^2 l^{-2}. \quad (2.1.16)$$

From the definition of entropy $dS = T^{-1} dQ$, it is now easily verified that $S^* = S$.

The results of the above analysis of initial conditions show that for either of the two types of reference points which might be convenient to use, the same transformation relations exist between the original flow and a substitution flow for the quantities Q and d^2 . Hence, the group of transformations of dependent variables associated with the class of diabatic flows having the same streamline pattern and pressure field is the following:

$$\begin{aligned} p^* &= p, & q^* &= q l^{-1}, & \varrho^* &= l^2 \varrho, & T^* &= T l^{-2}, \\ d^{*2} &= d^2 l^{-2}, & Q^* &= Q l^{-2}, & S^* &= S, & M^* &= M, \\ \bar{R}^* &= \bar{R}, & \partial p^*/\partial n^* &= \partial p/\partial n. \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

The results of the above analysis may be summarized and stated as a theorem which is referred to as the Substitution Principle.

Theorem 1: If in a diabatic flow of a perfect gas of known kinematic and thermodynamic properties, referred to as the original flow, the density ϱ is multiplied by l^2 , the velocity q by l^{-1} , the temperature T by l^{-2} , and the energy distribution Q by l^{-2} , where $l^2(\psi) = d^2(\psi) d^{*-2}(\psi)$ is an arbitrary parameter with $d^2(\psi)$ and $d^{*2}(\psi)$ the constants in the energy equation for the original and substitution flows respectively, then the streamline pattern, pressure, Mach number, and entropy of the resulting substitution flow remain unchanged with respect to the original flow.

The proof of this theorem obviously follows from the previous analyses since it is easily verified that the system (1.4.1) to (1.4.4) is invariant under the group of transformations (2.1.17).

The value of the theory of multiplicity presented above is now plainly evident. In general, for diabatic flow problems, the constant along a streamline $d^2(\psi)$ in the energy equation has different values for different streamlines, which usually causes some difficulties to arise when trying to obtain a solution. However, by applying the Substitution Principle as given by the group of transformations (2.1.17), it is possible, by proper choice of the parameter $l^2(\psi)$, to replace the flow having $d^2 = d^2(\psi)$ by a flow having d^{*2} as a universal constant. The solution of this simplified problem, where d^{*2} is a universal constant, can be used in conjunction with the Substitution Principle to generate any flow having $d^2 = d^2(\psi)$ by selecting the parameter $l^2(\psi)$ to produce the required flow. In Chapter 3, using this concept, the system (1.4.1) to (1.4.4) is reduced to a system of four equations in four dependent variables called the canonical system.

Only shock free regions have been considered up to this point, but that restriction can now be removed. Designating the flow quantities in front of and behind the shock front by subscripts 1 and 2 respectively, the conditions of conservation of mass, momentum, and energy for a streamline passing through a shock front can be written in the following form, identical to the isentropic case except for the energy relation, where the quantities Q_1 and Q_2 appear, and it is assumed that $d^2(\psi)$ does not change across the shock front:

$$\varrho_1 q_1 \sin \sigma_1 = \varrho_2 q_2 \sin \sigma_2, \quad (2.1.18)$$

$$\varrho_1 q_1^2 \sin^2 \sigma_1 + p_1 = \varrho_2 q_2^2 \sin^2 \sigma_2 + p_2, \quad q_1 \cos \sigma_1 = q_2 \cos \sigma_2, \quad (2.1.19)$$

$$\begin{aligned} q_1^2 \sin^2 \sigma_1 + 2 \nu(\nu - 1)^{-1} p_1 \varrho_1^{-1} - Q_1 = \\ = q_2^2 \sin^2 \sigma_2 + 2 \nu(\nu - 1)^{-1} p_2 \varrho_2^{-1} - Q_2, \end{aligned} \quad (2.1.20)$$

where σ_1 and σ_2 represent the acute angle between the streamline and the tangent to the shock in front of and behind the shock front respectively. Applying the appropriate transformation relations from (2.1.17) to the above shock front relations, it is apparent that these relations are invariant under the group (2.1.17) and hence, the Substitution Principle stated above is valid even for flow fields containing shock fronts.

2.2 Multiplicity of Flows Having Similar Streamline Patterns

The study of multiplicity is essentially the study of groups of transformations of dependent variables under which the system of basic equations of diabatic flow is invariant. Each different group of transformations relates, in some special way, the members of a particular sub-class of the entire infinite class of flows which satisfy the system (1.4.1) to (1.4.4). In section 2.1 for example, the group of transformations (2.1.17) relates the members of a sub-class of flows which have identical streamline patterns and pressure fields. There is, however, no reason to assume that this particular sub-class is the only possible sub-class which exists, or that it is the only useful sub-class from a physical viewpoint. To illustrate this point, two other sub-classes of flows, referred to hereafter as classes, are studied below both having similar streamline patterns rather than identical streamline patterns.

The first class of flows to be investigated is one for which the following relations between the original flow and a substitution flow are assumed to hold:

$$\bar{R}^* = \bar{R} l^{-2}, \quad \partial p^* / \partial n^* = l^2 \partial p / \partial n, \quad p^* = p. \quad (2.2.1)$$

The quantity l^2 is assumed to be some arbitrary parameter which relates a substitution flow to the original flow and is a constant along a streamline, but may be different for different streamlines. The similarity of the streamline patterns of the various members of this particular class of flows is defined by the fact that the radius of curvature \bar{R}^* of a substitution flow differs from the radius of curvature \bar{R} of the original flow by a constant along a streamline. For example, if the

streamlines in the original flow are concentric circles, then the corresponding streamlines in a substitution flow are concentric circles of different radius.

The conditions for dynamic equilibrium normal to a streamline for the original flow and for a substitution flow respectively, are:

$$\frac{\partial p}{\partial n} = \rho q^2 \bar{R}^{-1}, \quad \frac{\partial p^*}{\partial n^*} = \rho^* q^{*2} \bar{R}^{*-1}, \quad (2.2.2)$$

where the notation is the same as used in section 2.1. Using the first two relations of (2.2.1), the two equations of (2.2.2) furnish the following:

$$\rho^* q^{*2} = \rho q^2. \quad (2.2.3)$$

The local Mach number is defined by $M = q c^{-1}$, and using (1.3.3), (2.2.1), and (2.2.3), it is apparent that it is an invariant by the following analysis:

$$M = \sqrt{\rho q^2 / \nu p} = \sqrt{\rho^* q^{*2} / \nu p^*} = q^* c^{*-1} = M^*. \quad (2.2.4)$$

Dynamic equilibrium along a streamline must be satisfied as required by the energy equation (1.2.8), which is written below for the original flow and a substitution flow, respectively:

$$\rho q^2 + 2 \nu(\nu - 1)^{-1} p = 2 \rho Q + \rho d^2, \quad (2.2.5)$$

$$\rho^* q^{*2} + 2 \nu(\nu - 1)^{-1} p^* = 2 \rho^* Q^* + \rho^* d^{*2}. \quad (2.2.6)$$

Using the last relation of (2.2.1) and (2.2.3) in equations (2.2.5) and (2.2.6), and equating yields

$$\rho^* = (2Q + d^2)(2Q^* + d^{*2})^{-1} \rho = l^2 \rho, \quad (2.2.7)$$

where $l^2 = (2Q + d^2)(2Q^* + d^{*2})^{-1}$. This expression for l^2 is identical to (2.1.8) obtained in the study of multiplicity in the previous section. Hence, the discussion presented just following (2.1.8) is applicable here, which shows that $l^2(\psi)$ must be a constant along a streamline, but in general is a different constant for different streamlines. Using (2.2.7) in (2.2.3), it is easily verified that $q^* = q l^{-1}$, and by applying the same analysis concerning initial conditions as used in section 2.1, it can be shown that the same relations still hold:

$$Q^* = Q l^{-2}, \quad d^{*2} = d^2 l^{-2}. \quad (2.2.8)$$

From the equations of state $p = \rho R T$, using p and ρ as given above, it is established that $T^* = T l^{-2}$, and from the definition of entropy $dS = T^{-1} dQ$, the relation $S^* = S$ is easily deduced. Hence, the group of transformations of dependent variables associated with the class of flows under consideration is the following:

$$\begin{aligned} \bar{R}^* &= \bar{R} l^{-2}, & \frac{\partial p^*}{\partial n^*} &= l^2 \frac{\partial p}{\partial n}, & p^* &= p, & \rho^* &= l^2 \rho, \\ q^* &= q l^{-1}, & T^* &= T l^{-2}, & Q^* &= Q l^{-2}, & d^{*2} &= d^2 l^{-2}, \\ S^* &= S, & M^* &= M. \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

The results of this analysis can now be stated as a theorem and referred to as the Substitution Principle.

Theorem 2: If in a diabatic flow of a perfect gas of known kinematic and thermodynamic properties, referred to as the original flow, the local radius of curvature \bar{R} of a streamline is multiplied by l^{-2} , the density

ϱ by l^2 , the velocity q by l^{-1} , the variation of pressure normal to a streamline $\partial p / \partial n$ by l^2 , the temperature T by l^{-2} and the energy distribution Q by l^{-2} , where $l^2(\psi) = d^2(\psi) d^{*2}(\psi)$ is an arbitrary parameter with $d^2(\psi)$ and $d^{*2}(\psi)$ the constants in the energy equation for the original and substitution flows respectively, then the pressure p^* , entropy S^* , and Mach number M^* of the resulting substitution flow, of similar streamline pattern, remain unchanged with respect to the original flow.

The proof of this theorem obviously follows from the previous analysis by noting that the system (1.4.1) to (1.4.4) is invariant under the group of transformations (2.2.9) and that the conditions of dynamic equilibrium are also invariant.

The Substitution Principle presented above represents a considerably broader concept of multiplicity than is obtained by considering only a class of flows having an identical streamline pattern. It is believed that this work represents the first attempt in gas dynamics to investigate a class of flows which do not have identical streamline patterns, and to construct a group of transformations which relate the members of this class. It appears possible that a Substitution Principle relating flows of similar streamline patterns might be extremely useful in fluid dynamics because of the wide applicability of similarity and modeling techniques in both theoretical and experimental investigations.

The construction of a group of transformations relating another class of flows having similar streamline patterns is now presented by assuming that the following relations between the original flow and a substitution flow hold:

$$\partial p^* / \partial n^* = \partial p / \partial n, \quad \varrho^* = \varrho, \quad \bar{R}^* = \bar{R} l^{-2}, \quad p^* = p l^{-2}. \quad (2.2.10)$$

The quantity l^2 is again a parameter relating a substitution flow to the original flow and is a constant along a streamline although not a universal constant. Considering the conditions for dynamic equilibrium normal to a streamline as given by (2.2.2), it is apparent that, using the first three relations of (2.2.10), the following result is obtained:

$$q^* = q l^{-1}. \quad (2.2.11)$$

Using (2.2.10) and (2.2.11) it is easily verified that the Mach number is an invariant, i.e. $M^* = M$.

The energy equation (1.2.8) expressing dynamic equilibrium along a streamline for the original and a substitution flow respectively, can be written as follows:

$$\varrho q^2 = -2 \nu(\nu-1)^{-1} p + 2 \varrho Q + \varrho d^2, \quad (2.2.12)$$

$$\varrho^* q^{*2} = -2 \nu(\nu-1)^{-1} p^* + 2 \varrho^* Q^* + \varrho^* d^{*2}. \quad (2.2.13)$$

From (2.2.10) and (2.2.11), it is obvious that $\varrho^* q^{*2} = \varrho q^2 l^{-2}$, thus allowing (2.2.13) to be rewritten as

$$\varrho q^2 = -2 \nu(\nu-1)^{-1} p^* l^2 + 2 \varrho^* Q^* l^2 + \varrho^* d^{*2} l^2, \quad (2.2.14)$$

and equating (2.2.12) and (2.2.14), using the appropriate relations from (2.2.10), the following is obtained:

$$2Q + d^2 = l^2(2Q^* + d^{*2}). \quad (2.2.15)$$

Since this is identical to (2.1.8), the discussion following that equation is again applicable which shows that $l^2(\psi)$ is a constant along a streamline, but is not in general a universal constant. Consideration of the initial conditions again yields

$$Q^* = Q l^{-2}, \quad d^{*2} = d^2 l^{-2}. \quad (2.2.16)$$

The equation of state and the definition of entropy provide $T^* = T l^{-2}$ and $S^* = S$. Hence, the group of transformations of dependent variables associated with this class of flows is the following:

$$\begin{aligned} \partial p^*/\partial n^* &= \partial p/\partial n, & \varrho^* &= \varrho, & \bar{R}^* &= \bar{R} l^{-2}, \\ p^* &= p l^{-2}, & q^* &= q l^{-1}, & T^* &= T l^{-2}, \\ Q^* &= Q l^{-2}, & d^{*2} &= d^2 l^{-2}, & S^* &= S, & M^* &= M. \end{aligned} \quad (2.2.17)$$

The Substitution Principle for this class of flows is stated in the following theorem.

Theorem 3: If in a diabatic flow of a perfect gas of known kinematic and thermodynamic properties, referred to as the original flow, the local radius of curvature \bar{R} of a streamline is multiplied by l^{-2} , the pressure p by l^{-2} , the temperature T by l^{-2} , the energy distribution Q by l^{-2} , and the velocity q by l^{-1} , where $l^2(\psi) = d^2(\psi) d^{*2}(\psi)$ is an arbitrary parameter with $d^2(\psi)$ and $d^{*2}(\psi)$ the constants in the energy equation for the original and substitution flows respectively, then the variation of the pressure normal to a streamline $\partial p^*/\partial n^*$, the density ϱ^* , Mach number M^* , and the entropy S^* of the resulting substitution flow, of similar streamline pattern, remain unchanged with respect to the original flow.

The proof is again obvious and follows immediately from the analysis of this particular class. Each of the Substitution Principles given by Theorems 2 and 3 allow the reduction of the system (1.4.1) to (1.4.4) to a new system of four equations in four dependent variables called the canonical system, and it is demonstrated later that the same canonical system applies for Theorems 1, 2, and 3.

The shock front relations (2.1.18) to (2.1.20) which are invariant for Theorem 1 under the assumptions mentioned, are invariant for Theorems 2 and 3 for normal shocks, i.e. $\sigma_1 = \sigma_2 = \pi/2$, but it is not immediately evident under other conditions. Since Theorems 2 and 3 are presented mainly for illustration and are not used later, this question is not investigated.

This, of course, does not represent a thorough study of multiplicity. The three examples of multiplicity discussed here are probably only special cases which might possibly be obtained from a completely general theory based on the mathematical concepts of invariant group theory.

3.0 Canonical Form of the Diabatic Flow Equations

The reformulation of the system of basic equations of diabatic flow is accomplished by the introduction of a new velocity vector called the "reduced velocity", following the nomenclature introduced by MUNK and PRIM [7], which is invariant under the group of transformations (2.1.17). Consideration of this group suggests letting $l^2 = a^2$, thus yielding $a^{*2} = 1$, i.e. a universal constant. For convenience, the ultimate velocity "a" is used as a reference, and hence, according to (2.1.16), this means letting $l^2 = a^2$ which gives $a^{*2} = 1$, thus furnishing the flow having an ultimate velocity of unity. This is equivalent to defining the "reduced velocity", ω_i , as follows:

$$\omega_i = q_i a^{-1}, \quad i = x, y, z, \quad (3.0.1)$$

where "a" is the ultimate velocity attained upon expansion to zero pressure with $Q_a = 0$ at that point.

Applying (3.0.1) to (1.4.1) yields:

$$\omega_j \omega_{i,j} + (\varrho a^2)^{-1} \dot{p},_i = 0. \quad (3.0.2)$$

The energy equation (1.2.8) is solved for $(\varrho a^2)^{-1}$ by making use of (3.0.1), and has the following form:

$$(\varrho a^2)^{-1} = (\nu - 1) (2 \nu)^{-1} \dot{p}^{-1} (1 - \omega^2 + 2 \bar{Q}), \quad (3.0.3)$$

where $\bar{Q} = Q a^{-2}$. Substituting (3.0.3) into (3.0.2) furnishes the canonical form of the momentum equation:

$$\omega_j \omega_{i,j} + (\nu - 1) (2 \nu)^{-1} (1 - \omega^2 + 2 \bar{Q}) (\ln \dot{p}),_i = 0. \quad (3.0.4)$$

The continuity equation (1.4.2), upon substitution of (3.0.1), becomes the following, since "a" is a constant along a streamline:

$$(\varrho \omega_i),_i = 0. \quad (3.0.5)$$

The energy equation (1.2.8) can be solved for ϱ , and using (3.0.1), it has the following form:

$$\varrho = 2 \nu (\nu - 1)^{-1} a^{-2} (1 - \omega^2 + 2 \bar{Q})^{-1}. \quad (3.0.6)$$

Substituting (3.0.6) into (3.0.5) yields the canonical form of the continuity equation in diabatic flow:

$$[\omega_i \dot{p} (1 - \omega^2 + 2 \bar{Q})^{-1}],_i = 0. \quad (3.0.7)$$

The canonical system consists of (3.0.4) and (3.0.7), which is a system of four equations in four unknowns, i.e. the three components of the "reduced velocity" and the pressure, assuming that the energy distribution is a known function.

Since the group of transformations associated with Theorem 2 and 3 result in the same relations for $d^2(p)$, or a^2 , and q as for Theorem 1, it is evident that the canonical system above holds for these Theorems as well.

4.0 The Rankine-Hugoniot Relation for Diabatic Flow

It is well known that the change in flow properties across an oblique shock front, or a particular point on a curved shock, can be analyzed

just as for a normal shock if the directions of the tangent and normal lines, at a point on the shock, are used as coordinate axes and if the corresponding velocity components are used. The state of the flow variables at a point just in front of and just behind the shock front are denoted by the subscripts 1 and 2 respectively. It is assumed that the constant $d^2(\psi)$ in the energy equation remains unchanged across the shock front.

The equations describing the conservation of mass, momentum, and energy across a shock front are well known for isentropic flow and are identical in form for diabatic flow except for the energy equation, which contains the additional terms Q_1 and Q_2 . These equations are of the following form:

$$\rho_1 q_1 \sin \sigma_1 = \rho_2 q_2 \sin \sigma_2, \quad (4.0.1)$$

$$\rho_1 q_1^2 \sin^2 \sigma_1 + p_1 = \rho_2 q_2^2 \sin^2 \sigma_2 + p_2, \quad q_1 \cos \sigma_1 = q_2 \cos \sigma_2, \quad (4.0.2)$$

$$\begin{aligned} q_1^2 \sin^2 \sigma_1 + 2 \nu(\nu - 1)^{-1} p_1 \rho_1^{-1} - 2 Q_1 = \\ = q_2^2 \sin^2 \sigma_2 + 2 \nu(\nu - 1)^{-1} p_2 \rho_2^{-1} - 2 Q_2 = a^2, \end{aligned} \quad (4.0.3)$$

where the usual notation has been preserved, and σ_1 and σ_2 represent the acute angles between a streamline and the tangent to the shock, at a particular point, in front of and behind the shock respectively. It is evident that if $Q_1 = Q_2$, then the shock front relations return to the isentropic form.

The momentum equation (4.0.2) may be rewritten making use of (4.0.1) as follows:

$$q_1 \sin \sigma_1 - q_2 \sin \sigma_2 = p_2(\rho_2 q_2 \sin \sigma_2)^{-1} - p_1(\rho_1 q_1 \sin \sigma_1)^{-1}. \quad (4.0.4)$$

Expressing $\rho_2 \rho_2^{-1}$ and $p_1 \rho_1^{-1}$ from the appropriate energy equation (4.0.3), substituting into (4.0.4), and making use of (3.0.1), i.e. $\omega_1 = q_1 a^{-1}$, $\omega_2 = q_2 a^{-1}$, the following result is obtained:

$$\begin{aligned} \omega_1 \sin \sigma_1 - \omega_2 \sin \sigma_2 = (\nu - 1) (2 \nu)^{-1} \{ (1 - \omega_2^2 \sin^2 \sigma_2 + 2 \bar{Q}_2) \cdot \\ \cdot (\omega_2 \sin \sigma_2)^{-1} - (1 - \omega_1^2 \sin^2 \sigma_1 + 2 \bar{Q}_1) (\omega_1 \sin \sigma_1)^{-1} \}. \end{aligned} \quad (4.0.5)$$

The quantity $(\omega_1 \sin \sigma_1 - \omega_2 \sin \sigma_2)$ can be factored from the right side of (4.0.5), and then cancelled by the left side leaving the following equation:

$$1 = (\nu - 1) (2 \nu)^{-1} \{ [(\omega_2 \sin \sigma_2)^{-1} + 2 \bar{Q}_2 (\omega_2 \sin \sigma_2)^{-1} - (\omega_1 \sin \sigma_1)^{-1} - \\ - 2 \bar{Q}_1 (\omega_1 \sin \sigma_1)^{-1}] [\omega_1 \sin \sigma_1 - \omega_2 \sin \sigma_2]^{-1} + 1 \}. \quad (4.0.6)$$

Finding a common denominator and rearranging, (4.0.6) can be expressed in the following form, which is analogous to the PRANDTL relation for isentropic flow:

$$\begin{aligned} \omega_1 \omega_2 \sin \sigma_1 \sin \sigma_2 = \\ = (\nu - 1) (\nu + 1)^{-1} \{ [(1 + 2 \bar{Q}_2) \omega_1 \sin \sigma_1 - (1 + 2 \bar{Q}_1) \omega_2 \sin \sigma_2] \cdot \\ \cdot [\omega_1 \sin \sigma_1 - \omega_2 \sin \sigma_2]^{-1} \}. \end{aligned} \quad (4.0.7)$$

If $\bar{Q}_1 = \bar{Q}_2 = 0$, then (4.0.7) reduces to

$$\omega_1 \omega_2 \sin \sigma_1 \sin \sigma_2 = (\nu - 1) (\nu + 1)^{-1}, \quad (4.0.8)$$

which is the isentropic relation given in [7].

The RANKINE-HUGONIOT relation in isentropic flow is an expression for the pressure ratio $\rho_2 \rho_1^{-1}$ in terms of the density ratio $\varrho_2 \varrho_1^{-1}$ only. It was shown in [7] that the expression could be presented as follows in terms of the "reduced velocity" ω_i :

$$\rho_2 \rho_1^{-1} = [(\nu + 1)^2 (\nu - 1)^{-2} \omega_1^2 \sin^2 \sigma_1 - 1] \cdot \\ \cdot [(\nu + 1) (\nu - 1)^{-1} (1 - \omega_1^2 \sin^2 \sigma_1)]^{-1}. \quad (4.0.9)$$

The corresponding relation in diabatic flow is derived below and the pressure ratio $\rho_2 \rho_1^{-1}$ is expressed in terms of $\omega_1, \bar{Q}_1, \bar{Q}_2$. Dividing (4.0.2) by (4.0.1) and multiplying by $(q_1 \sin \sigma_1 + q_2 \sin \sigma_2)$ yields the following:

$$q_2^2 \sin^2 \sigma_2 - q_1^2 \sin^2 \sigma_1 = (\rho_1 - \rho_2) (\varrho_1^{-1} + \varrho_2^{-1}). \quad (4.0.10)$$

Equation (4.0.3) can be rewritten as

$$q_2^2 \sin^2 \sigma_2 - q_1^2 \sin^2 \sigma_1 + 2 \nu (\nu - 1)^{-1} (\rho_2 \varrho_2^{-1} - \rho_1 \varrho_1^{-1}) = 2 (Q_2 - Q_1), \quad (4.0.11)$$

and substituting (4.0.10) into (4.0.11) furnishes

$$(\rho_1 - \rho_2) (\varrho_1^{-1} + \varrho_2^{-1}) + 2 \nu (\nu - 1)^{-1} (\rho_2 \varrho_2^{-1} - \rho_1 \varrho_1^{-1}) = 2 (Q_2 - Q_1), \quad (4.0.12)$$

which may be rearranged to give

$$\rho_2 [(\nu + 1) (\nu - 1)^{-1} \varrho_2^{-1} - \varrho_1^{-1}] - \rho_1 [(\nu + 1) \cdot \\ \cdot (\nu - 1)^{-1} \varrho_1^{-1} - \varrho_2^{-1}] = 2 (Q_2 - Q_1). \quad (4.0.13)$$

It is observed that if $Q_2 = Q_1$, then (4.0.13) can be solved for the pressure ratio in terms of the density ratio, and by using the definition of "reduced velocity", equation (4.0.9) above is obtained which is the isentropic relation.

Multiplying (4.0.13) by ϱ_1 , using (4.0.1) and the definition of "reduced velocity", i.e. $\omega_1 = q_1 a^{-1}$, $\omega_2 = q_2 a^{-1}$, the following equation is obtained:

$$\rho_2 [(\nu + 1) (\nu - 1)^{-1} N - 1] - \rho_1 [(\nu + 1) \cdot \\ \cdot (\nu - 1)^{-1} - N] = 2 \varrho_1 (Q_2 - Q_1), \quad (4.0.14)$$

where $N = (\omega_2 \sin \sigma_2) (\omega_1 \sin \sigma_1)^{-1}$. The density ϱ_1 is now expressed from the energy equation (4.0.3) as follows:

$$\varrho_1 = 2 \nu (\nu - 1)^{-1} a^{-2} \rho_1 (1 - \omega_1^2 \sin^2 \sigma_1 + 2 \bar{Q}_1)^{-1}, \quad (4.0.15)$$

and hence, (4.0.14) becomes

$$\rho_2 \rho_1^{-1} = [(\nu + 1) (\nu - 1)^{-1} - N + 4 \nu (\nu - 1)^{-1} (\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1) \cdot \\ \cdot (1 - \omega_1^2 \sin^2 \sigma_1 + 2 \bar{Q}_1)^{-1}] [(\nu + 1) (\nu - 1)^{-1} N - 1]^{-1}. \quad (4.0.16)$$

The quantity N contains $\omega_2 \sin \sigma_2$, which must now be eliminated from (4.0.16). This is accomplished by rearranging (4.0.7) as follows:

$$\omega_1 \sin \sigma_1 - \omega_2 \sin \sigma_2 = \\ = (\nu - 1) (\nu + 1)^{-1} \{ [(1 + 2 \bar{Q}_2) \omega_1 \sin \sigma_1 - (1 + 2 \bar{Q}_1) \omega_2 \sin \sigma_2] \cdot \\ \cdot [\omega_1 \omega_2 \sin \sigma_1 \sin \sigma_2]^{-1} \}. \quad (4.0.17)$$

Dividing (4.0.17) by $\omega_1 \sin \sigma_1$, rearranging and finding a common denominator for the right side yields

$$-N = [(\nu - 1)(1 + 2\bar{Q}_2)\omega_1 \sin \sigma_1 - (\nu - 1)(1 + 2\bar{Q}_1)\omega_2 \sin \sigma_2 - (\nu + 1)\omega_1^2 \sin^2 \sigma_1 \omega_2 \sin \sigma_2] [(\nu + 1)\omega_1^2 \sin^2 \sigma_1 \omega_2 \sin \sigma_2]^{-1}. \quad (4.0.18)$$

Dividing the numerator and denominator of the right side of (4.0.18) by $\omega_1 \sin \sigma_1$ and rearranging furnishes the following quadratic equation for N :

$$(\nu + 1)\omega_1^2 \sin^2 \sigma_1 \cdot N^2 - N [(\nu - 1)(1 + 2\bar{Q}_1) + (\nu + 1)\omega_1^2 \sin^2 \sigma_1] + + (\nu - 1)(1 + 2\bar{Q}_2) = 0, \quad (4.0.19)$$

which has the following solution:

$$N = \{(\nu - 1)(1 + 2\bar{Q}_1) + W + + [[(\nu - 1)(1 + 2\bar{Q}_1) + W]^2 - 4(\nu - 1)(1 + 2\bar{Q}_2)W]^{1/2}\} [2W]^{-1}, \quad (4.0.20)$$

where $W = (\nu + 1)\omega_1^2 \sin^2 \sigma_1$. The positive sign in the quadratic formula used to obtain (4.0.20) is retained, since in the limit when $\bar{Q}_1 = \bar{Q}_2 = 0$, the positive sign yields the isentropic PRANDTL relation (4.0.8), but the negative sign yields $\omega_1 \sin \sigma_1 = \omega_2 \sin \sigma_2$ which states that there is no velocity change between points 1 and 2, thus no shock front exists. Since the required result is obtained in the limit using the positive sign, it is assumed that, if mathematical continuity is to be preserved, the positive sign is valid up to the limit as well.

The final form of the expression giving the pressure ratio across a shock in diabatic flow is obtained by substituting (4.0.20) into (4.0.16), which furnishes

$$\begin{aligned} \frac{p_2}{p_1} \frac{p_1^{-1}}{p_2^{-1}} &= \{(\nu + 1)(\nu - 1)^{-1} - [P_1 + W + ((P_1 + W)^2 - 4P_2W)^{1/2}] \cdot \\ &\cdot [2W]^{-1} + 4\nu(\nu - 1)^{-1} [\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1] [1 - (\nu + 1)^{-1}W + 2\bar{Q}_1]^{-1}\} \cdot \\ &\cdot \{(\nu + 1)(\nu - 1)^{-1} [P_1 + W + ((P_1 + W)^2 - 4P_2W)^{1/2}] \cdot \\ &\cdot [2W]^{-1} - 1\}^{-1}, \end{aligned} \quad (4.0.21)$$

where $W = (\nu + 1)\omega_1^2 \sin^2 \sigma_1$, $P_1 = (\nu - 1)(1 + 2\bar{Q}_1)$, and $P_2 = (\nu - 1)(1 + 2\bar{Q}_2)$. It is easily verified that if $\bar{Q}_1 = \bar{Q}_2 = 0$, then (4.0.21) reduces to the isentropic RANKINE-HUGONIOT relation (4.0.9).

Zur Theorie und Meßtechnik des Relaxationsbereiches von Dipolmolekülen

Von

E. Ledinegg, P. Urban und L. Breitenhuber

Institute für Theoretische Physik der Technischen Hochschule und der Universität Graz

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. August 1956)

Zusammenfassung.

Die Messung der permanenten elektrischen Dipolmomente von Flüssigkeiten basiert bekanntlich auf dem von der Stoffphysik gelieferten Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante (DK) und der molekularen Struktur der Probeflüssigkeit sowie einer geeigneten DK-Meßmethode im cm-Wellengebiete. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vor allem mit der Weiterentwicklung eines schon früher angegebenen Meßverfahrens (Methode der kritischen Höhe), (Act. Phys. Austr., Heft 1/1950), welches gestattet, den DK-Wert der Flüssigkeit bei fester Frequenz des Meßsenders mit Hilfe nur einer Meßgröße (kritisches Volumen) sehr genau zu ermitteln. Das Verfahren wird nun durch die Verlustwinkelbestimmung der Probeflüssigkeit ergänzt, die ebenfalls bei konstanter Frequenz erfolgt und sich organisch aus dem Meßvorgang der DK-Bestimmung ergibt. Gleichzeitig kann daraus die theoretisch erreichbare Genauigkeit der ε-Bestimmung angegeben werden. Wie wir an einem Beispiel zeigen (am System Naphthalin-Benzol) läßt sich das Ultrarotglied im Sinne der Verdünnungsmethode mit einem mittleren Fehler von etwa 1% bestimmen. Die angegebene Genauigkeit ist im allgemeinen auch zur Aufnahme des Relaxationsbereiches einer Dipolflüssigkeit, die extrem verdünnt in eine dipollose Flüssigkeit eingebracht wird, ausreichend.

Das Verfahren beruht einerseits auf den Eigenschaften des verwendeten Schwingungstyp und andererseits auf dem allgemeinen Zusammenhang zwischen der zu messenden Halbwertbreite der Verstimmungsresonanzkurve (VRK) unter Dämpfung des Systemes (HR + Flüssigkeit), welcher aus den MAXWELLSchen Gleichungen mittels einer Störungsrechnung erster Ordnung hergeleitet wird.

In den beiden Anhängen ist die Berechnung des mittleren elektrischen Momentes einer starren asymmetrischen Molekel und einer rotationssymmetrischen Molekel mit frei beweglicher Drehgruppe aufgenommen. Die diesbezüglichen Rechnungen wurden erstmalig von PERRIN, bzw. BUDO durchgeführt. Wir schließen uns nach einer Diskussion beider Verfahren der DEBYE-BUDOSchen Methode an, welche bis auf formale Änderungen hier wiedergegeben ist. Die Bestimmung der Verteilungsfunktion f , welche die Statistik der möglichen Einstellungen der Molekel in bezug auf das hochfrequente innere Feld F charakterisiert, genügt einer partiellen

Differentialgleichung zweiter Ordnung. Wir zeigen, daß die explizite Kenntnis der dort auftretenden Koeffizientenfunktionen, welche der ungeordneten BROWNSchen Bewegung zugeordnet sind, nicht benötigt wird, sondern es zur Berechnung von f für die beiden angeführten Fälle ausreicht, bestimmte leicht angebbare Linearkombinationen der genannten Größen zu ermitteln.

Verwendete Bezeichnungen:

$\epsilon = \epsilon \epsilon_0 - \frac{j \sigma}{\omega}$	= Komplexe Dielektrizitätskonstante
$\mu \mu_0$	= Permeabilität
$h = \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \omega} = \frac{2 \pi}{\lambda}$	= Kreiswellenzahl einer freien ebenen Welle
$h = \frac{2 \pi}{\lambda_{Innen}}$	= Kreiswellenzahl
\mathfrak{E}	= Äußere elektrische, bzw. magnetische Feldstärke
\mathfrak{F}	= Innere elektrische Feldstärke
\mathfrak{P}	= Polarisation
M	= Molekulargewicht in [g]
M/ϱ	= Molvolumen
$f_i = \frac{m_i}{M_i} \cdot \frac{1}{\sum_j \frac{m_j}{M_j}}$	= Molenbruch
$\overset{\rightarrow}{\mu}$	= Eingeprägtes Dipolmoment einer Molekel

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde ein einfaches Meßverfahren zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten (DK) von verlustarmen Flüssigkeiten im cm-Wellengebiete angegeben, welches sich wegen seiner hohen Meßgenauigkeit auch gut zur Bestimmung des Relaxationsbereiches des elektrischen Momentes von Dipolmolekülen eignet. Die gegenwärtige Arbeit knüpft an den damaligen Ergebnissen an und schließt der DK-Bestimmung eine tg δ -Bestimmung an, welche ebenfalls wie die DK-Messung bei fester Frequenz des Senders erfolgt. Dazu wird der Zusammenhang zwischen dem Richtstrom des Meßhohlraumes mit der Flüssigkeitshöhe $z = h_g + \Delta z$ aufgesucht, wobei es genügt, nur kleine Änderungen Δz des Flüssigkeitsspiegels in bezug auf die kritische Höhe h_g in Betracht zu ziehen. Die relative Halbwertsbreite dieser Verstimmungsresonanzkurve (VRK) steht dann in einfacher Beziehung mit der Dämpfung d des Hohlraumresonators. Da andererseits der analytische Zusammenhang zwischen d und dem Verlustwinkel der ein-

¹ E. LEDINEGG, P. URBAN und F. REDER, Acta Physica Austriaca 4 (Heft 1), 1950 (wird im folgenden unter [1] zitiert). Siehe auch E. LEDINEGG und E. FEHRER, APA 3, 1949.

gebrachten Flüssigkeit bekannt ist², erhält man aus der Aufnahme der VRK, den Verlustwinkel und damit den Imaginärteil der DK. Die analytische Bestimmung der VRK wird mittels einer Störungsrechnung erster Ordnung analog der Berechnung der Frequenzresonanzkurve durchgeführt³. Neben der $\text{tg } \delta$ -Bestimmung ermöglicht die VRK die prinzipiell erreichbare Genauigkeit der DK-Messung, welche von den Verlusten der Probe abhängt, anzugeben.

Außer den angeführten meßtechnischen Ergebnissen, die die Verbindung zwischen der Dielektrizitätskonstante und den Meßgrößen herstellt, wird in dem letzten Abschnitt der Zusammenhang zwischen der DK und der molekularen Struktur des Probekörpers behandelt. Hier interessiert insbesonders die Berechnung des mittleren elektrischen Momentes einer asymmetrischen Molekel, welche einerseits der BROWNSCHEN Bewegung der Nachbarmoleküle ausgesetzt ist und andererseits sich in einem hochfrequenten elektrischen Wechselfeld befindet. Infolge des nicht stationären Charakters des Vorganges hängt die Verteilungsfunktion noch von der Zeit ab, weicht also von der gewöhnlichen MAXWELL-BOLTZMANNSCHEN Verteilung ab. Bekanntlich wurde das mittlere Moment für ein kugelsymmetrisches Molekül schon von DEBYE berechnet, während die diesbezüglichen Rechnungen für die starre asymmetrische Molekel, bzw. einer rotationssymmetrischen Molekel mit eingebauter Drehgruppe von PERRIN (J. Phys. Rad.: 5, 497, 1934) und BUDO (Phys. Zs.: 39, 706, 1938); (40, 603, 1939) stammen. Im Abschnitt 6 dieser Arbeit wird die PERRINSche und BUDOSche Methode kurz diskutiert und anschließend das mittlere Moment der genannten Molekültypen nochmals berechnet. Die Rechnung geht wie bei BUDO methodisch auf DEBYE zurück und stimmt demnach mit den BUDOSchen Ansätzen in allen wesentlichen Zügen überein. Die anhangweise Aufnahme unserer Berechnung des mittleren Momentes für die starre asymmetrische Molekel und der Molekel mit freier Drehgruppe ist vor allem im Hinblick auf eine einheitliche Darstellung der hochfrequenztechnischen und der stoffphysikalischen Seite des hier auseinandergesetzten Meßverfahrens erfolgt.

Der Abschnitt 2 enthält eine kurze Übersicht über die Physik der Dielektrizitätskonstanten mit Berücksichtigung des Bereiches anomaler Dispersion im cm-Wellengebiete, worauf im Abschnitt 3 einige prinzipielle Ausführungen über die Methoden der DK-Bestimmung im Ultrakurzwellengebiete folgen. Die Abschnitte 4 und 5 betreffen schließlich die Theorie und Anwendung unseres Meßverfahrens.

2. Dielektrizitätskonstante und Molekülstruktur

Der Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten und dem zugehörigen Relaxationsspektrum einer homogenen polaren Substanz

² E. LEDINEGG und P. URBAN, APA 4 (Heft 2/3), 1950.

³ Siehe diesbezüglich E. LEDINEGG und P. URBAN, AEÜ 7 (S. 523), 1953 und AEÜ 7 (S. 561), 1953.

ist bei Zugrundelegung eines DEBYESchen Modelles bekanntlich durch⁴

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \alpha_0 + \sum_{\nu} \frac{\mu_{\nu}^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau_{\nu}}; \quad \varkappa = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M}{\rho L} \quad (1)$$

gegeben, wobei die Verschiebungspolarisation $N\alpha_0$ im betrachteten Frequenzbereiche ($\omega\tau_{\nu} \approx 1$) als Konstante gelten darf. Die allgemeine Gültigkeit von Gl. (1) wird durch eine Anzahl von Bedingungen eingeschränkt. Außer der Voraussetzung der linearen Superponierbarkeit

der einzelnen DEBYESchen Terme $\frac{1}{1 + j\omega\tau_{\nu}}$ müssen u. a. folgende Bedingungen erfüllt sein⁵:

1. Keine Dipolwechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen. Das innere Feld ist durch den LORENTZ-MOSSOTTischen Ausdruck

$$\tilde{\mathfrak{F}} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P} \quad (2)$$

bestimmt.

2. Keine innere Wechselwirkung der verschiedenen Anteile der Polarisation.

3. Berechtigung einer klassischen Berechnung der Orientierungspolarisation.

Bedingung 1. ist bekanntlich in Gasen, jedoch nicht in Dipolflüssigkeiten realisiert, so daß man zur Vermeidung der intramolekularen Wechselwirkung, welche exakt nicht erfassbar ist, mit stark verdünnten polaren Flüssigkeiten arbeitet, also Dipolmoleküle in eine dipollose Flüssigkeit einbettet. An Stelle von Gl. (1) bekommt man dann:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\rho} = \frac{4\pi}{3} L \left(f_1 \alpha_0^{(1)} + f_2 \alpha_0^{(2)} + f_2 \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\mu_{\nu}^2}{3kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau_{\nu}} \right) \quad (3)$$

In der obigen Formel bezieht sich der Index 1 auf das Einbettungsmedium und 2 auf die polare Substanz. Es sei jedoch bemerkt, daß auch durch die Verdünnung der polaren Flüssigkeit, vor allem wegen einer stets vorhandenen Nahordnung der Moleküle, der Umgebungseinfluß nicht vollständig auszuschalten ist⁶.

Von den Ansätzen, die gemacht wurden, die intramolekulare Wechselwirkung in allgemeiner Form zu erfassen, führen wir hier nur die von

⁴ Siehe etwa H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Berlin 1952. — F. H. MÜLLER und C. H. R. SCHMELZER, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **25**, 354—475 (1951).

⁵ Gl. (1) setzt also eine konvergente Reihenentwicklung im Intervall (0, ∞) der Molpolarisation nach dem Systeme $\varphi_{\nu} = \frac{1}{1 + j\omega\tau_{\nu}}$ voraus.

⁶ Siehe diesbezüglich H. A. STUART, l. c. S.

L. ONSAGER näherungsweise erfolgte Berechnung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung an⁷. Im übrigen legen wir für das Weitere Gl. (2) zugrunde und wollen also das innere Feld nach LORENTZ für genügend hohe Verdünnungen als bestehend ansehen.

Während die gerade diskutierte Bedingung 1., wie ausgeführt, nur unter besonderen experimentellen Bedingungen näherungsweise er-

⁷ L. ONSAGER, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486 (1936). Die Näherung beruht in der Verwendung eines kugelförmigen Molekülmodells (Radius = R_0), welches als homogen polarisiert angenommen wird und die „LORENTZsche Kugel“ voll ausfüllt. Auf Grund der klassischen Potentialtheorie ergibt sich zunächst für das innere Feld $\vec{\mathfrak{F}}$ der Ausdruck:

$$\vec{\mathfrak{F}} = \vec{\mathfrak{G}} + \vec{\mathfrak{R}} = \frac{3\epsilon}{2\epsilon+1} \vec{\mathfrak{E}} + \frac{2}{3} \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} 4\pi \mathfrak{P}_i = \vec{\mathfrak{G}} + g \mathfrak{m}, \quad \mathfrak{m} = \frac{4\pi}{3} R_0^3 \mathfrak{P}_i \quad (4 \text{ a})$$

Es bedeutet $\vec{\mathfrak{G}}$ das „Hohlraumfeld“, das heißt jenes elektrostatische Feld, welches im Inneren der LORENTZschen Kugel besteht, wenn in der Fernzone des Dielektrikums das Feld homogen vorausgesetzt ist. $\vec{\mathfrak{G}}$ genügt als Lösung eines elektrostatischen Problemes beim Durchsetzen in das Dielektrikum den Stetigkeitsbedingungen und ist von $\vec{\mathfrak{F}}$ gemäß Gl. (2) wohl zu unterscheiden. Der zweite Term in Gl. (4 a) stellt das Reaktionsfeld $\vec{\mathfrak{R}}$ dar, das durch die Rückwirkung des polarisierten Dielektrikums auf den Innenraum der LORENTZ-Kugel entsteht, wenn dort als Primärerregung ein Dipol mit dem Moment \mathfrak{m} angenommen wird. Sieht man \mathfrak{m} als Gesamtmoment eines die LORENTZ-Kugel voll erfüllenden Moleküles an,

$$\mathfrak{m} = \mu + \alpha \vec{\mathfrak{F}} \quad (4 \text{ b})$$

und setzt Gl. (4 b) in Gl. (4 a) ein, so erhält man daraus $\vec{\mathfrak{F}}$ als Funktion von $\mu, \vec{\mathfrak{E}}, \epsilon, \alpha$. Ebenso ist dann \mathfrak{m} in Abhängigkeit der gleichen Größen durch Gl. (4 b) gegeben: Nach Mittelwertbildung von \mathfrak{m} in der Feldrichtung

$$\mathfrak{m} = m(\alpha, E, \mu, \epsilon)$$

bekommt man mit Beachtung von

$$\frac{\epsilon-1}{4\pi} \cdot E = P_A = N \mathfrak{m}$$

sowie der MOSSOTTISchen Gleichung

$$\frac{\alpha}{R_0^3} = \frac{n^2-1}{n^2+2}$$

die ONSAGERSche Beziehung für kugelförmige Moleküle

$$\epsilon - n^2 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon+n^2} \cdot \frac{4\pi\mu^2 N}{3kT} \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2 \quad (4 \text{ c})$$

Wie es sein soll geht die obige Beziehung bei verschwindender Wechselwirkung der Dipole in Gl. (1) stetig über, wenn dort $\nu = 1, \tau_\nu = 0$ und $\frac{4\pi}{3} N \alpha_0 = \frac{n^2-1}{n^2+2}$, sowie $|\epsilon - n^2| \ll 1$ mit $|n^2-1| \ll 1$ gesetzt wird. Man hat natürlich auch in Gl. (1) ein kugelförmiges Molekül zugrunde zu legen und demgemäß besteht die dort auftretende Summe nur aus einem einzigen Term.

füllt ist, treffen die Voraussetzungen 2. und 3. mit genügender Genauigkeit zu. Wie STUART betont, ergibt z. B. die innere Wechselwirkung zwischen Elektronenpolarisation und Kerngerüstpolarisation bis über den Bereich der anomalen Dispersion hinaus nur eine geringfügige und frequenzunabhängige Änderung der α -Werte. Auch ist die klassische Berechnung der Orientierungspolarisation im allgemeinen unbedenklich. Die diesbezügliche halbklassische Berechnung von VAN VLECK⁸ zeigt, daß bei der unter normalen Temperaturverhältnissen stets geltenden Beziehung $\alpha T \gg E_r' - E_r''$ (mit E_r' , E_r'' sind benachbarte Energieniveaus von Rotationszuständen bezeichnet) der Unterschied zwischen klassischer und quantenmechanischer Rechnung verschwindet.

Um nun aus den Gl. (1) oder (3) nach Messung der DK auf die Struktur des Moleküls, insbesondere auf die Größe und Verteilung der eingeprägten Dipolmomente rückschließen zu können, hat man unter der Annahme bestimmter Modellvorstellungen die in dem formalen Reihenansatz

$$\tilde{\mu} = \sum_{\nu=1}^N \frac{C_{\nu}}{1 + j \omega \tau_{\nu}}$$

auftretenden Koeffizienten C_{ν} , bzw. Relaxationszeiten τ_{ν} mit charakteristischen molekularen Größen in Verbindung zu bringen. Besonders einfach gelingt dies für die Grenzfälle einer starren asymmetrischen Moleköl und einer Moleköl mit eingebauten freien Drehgruppen, wo man das mittlere Dipolmoment ohne spezielle Annahme über die Art der innermolekularen Kräfte klassisch berechnen kann.

Zur Frage inwieweit die Behandlung der angeführten Grenzfälle physikalisch gerechtfertigt erscheint, bemerken wir kurz folgendes. Im allgemeinen wird ein Moleköl aus einer Anzahl von polaren Gruppen bestehen, welchen eine bestimmte innere Drehbarkeit zukommt. Grundsätzlich hat man im Sinne der Stereochemie freie Drehbarkeit um jede einfache Valenz als Achse anzunehmen. Ob diese valenzmäßig mögliche Drehbarkeit tatsächlich durch thermische Energie angeregt wird, hängt außer von einer eventuell vorhandenen sterischen Behinderung von der Größe der Wechselwirkungsenergie der polaren Gruppen ab, welche alle Zwischenstufen zwischen gleichförmiger Drehung und kleinen Schwingungen um diskrete Gleichgewichtslagen hervorrufen kann. Die Natur der Wechselwirkungs Kräfte ist noch nicht vollständig geklärt — gemeint ist damit nicht der prinzipielle Aufbau des HAMILTON-Operators in der Wellengleichung, sondern die Art der anzuwendenden Störungsrechnung, durch welche erst die verschiedenen Gruppen quantenmechanischer Kräfte definiert werden —, doch darf man annehmen, daß es sich vor allem um Dipol-, eventuell Quadrupol- und Dispersionskräfte handelt. Die quantitative Erfassung der Drehbehinderung (Behinderungspotential) auf Grund dieser Vorstellung erfordert jeweils

⁸ VAN VLECK und WEISSKOPF, Rev. Mod. Phys. 17, 227 (1945).

sehr detaillierte Molekülmodelle, so daß allgemeine Aussagen nicht möglich sind. Dazu kommt noch, daß die derart gewonnenen Werte für das Behinderungspotential im allgemeinen zu klein ausfallen und daher keine sichere Grundlage zur Beurteilung der Drehbehinderung ergeben. Der derzeit sicherste Weg zur Erfassung der Wechselwirkungskräfte führt über die Thermodynamik. Man geht dabei von einem rein formalen Ansatz des Behinderungspotentiales aus und setzt dieses nach den üblichen Methoden der statistischen Thermodynamik mit makroskopisch beobachtbaren Größen in Beziehung, woraus man die unbestimmt gelassenen Koeffizienten im Behinderungspotential rückrechnen kann.

Aus derartigen Messungen ergibt sich, daß die beiden Grenzfälle „starre Moleköl und Moleköl mit freien Drehgruppen“ in der Natur nicht selten auftreten. In der folgenden Tabelle sind als Beispiele einige Moleküle der beiden Gattungen angeführt⁹.

	$\mu_{\text{Berechnet}} \cdot 10^{18}$	$\mu_{\text{Gefunden}} \cdot 10^{18}$
Stoffe mit freier Drehbarkeit		
<i>p</i> -Kresol	1,5	1,6
<i>m</i> -Kresol	1,2—1,9	1,6
<i>o</i> -Kresol	1,2—1,9	1,45
Methylazetat	1,1—3,4	1,7
Stoffe ohne freier Drehbarkeit		
<i>p</i> -Xylol	0,0	0,06—0,2
<i>m</i> -Xylol	0,4	0,46
<i>o</i> -Xylol	0,68	0,60
Phenol	1,5	1,6

3. Hochfrequenzmethoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten

Jede experimentelle Methode zur DK-Bestimmung beruht auf der direkten oder indirekten Beobachtung der Änderung eines elektromagnetischen Primärfeldes, welches durch die Wechselwirkung mit einem ins Feld eingebrachten dielektrischen Probekörper gestört wird. Die aus Zwei- und Vierpol-Elementen aufgebaute Meßanordnung wird im cm-Wellenbereiche durch ein System von Hohlleitern und Hohlraumresonatoren realisiert.

Wir unterscheiden methodisch zwei große Gruppen von Meßgeräten, deren Verwendbarkeit von dem Grad der verlangten Genauigkeit und von technologischen Momenten abhängt:

⁹ A. EUCKEN und L. MEYER, Phys. Z. 30, 397/402 (1929).

1. Anordnungen, welche bei fester Frequenz des Meßsenders ohne Ausnutzung der Resonanzeigenschaften des Systemes arbeiten. Hierher fallen alle Arten von Meßleitungen, in welchen der eingebrachte Probekörper als Vierpol oder als Zweipol in Erscheinung tritt. Es ist selbstverständlich, daß in diese Gruppe auch leitungsgekoppelte Kompen-sationsschaltungen (Brücken) hereinfallen, selbst wenn hier Hohlräume als Schaltelemente Verwendung finden sollten. Zur angeführten Klasse sind ferner auch alle quasioptischen Verfahren zu zählen.

2. Anordnungen, bei welchen der Meßakt wesentlich mit den Resonanzeigenschaften des Systemes verknüpft ist (Resonanzsysteme). Man unterscheidet hier:

- a) Frequenz-Verstimmungsmethoden.
- b) Verfahren bei fester Frequenz des Primärfeldes.

Zur Klasse 2. gehören ganz allgemein die Hohlräumresonanzverfahren, welche jeweils durch eine Eigenwertgleichung der Form

$$F(\alpha_1, \dots, \alpha_n, \beta_1, \dots, \beta_m; \varepsilon, \omega) = 0$$

α_i = Parameter zur Charakterisierung der geometrischen Gestalt des Hohlräumes,

β_i = Parameter zur Charakterisierung der geometrischen Gestalt der Probe,

bestimmt erscheinen. Je nachdem man die α_i und β_i konstant hält und ω variiert, oder aber ω konstant läßt und entweder die α_i oder die β_i verändert, kommt man zu verschiedenen der Gruppe a oder b angehörenden Methoden.

Die in [1] besprochene Methode (kurz als h_g -Methode bezeichnet), auf welche wir im Abschnitt 5 näher eingehen, gehört nach dieser Einteilung in die Gruppe 2 b. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt vor allem darin, daß zur DK-Bestimmung nur eine *einige* Meßgröße, nämlich die Menge der eingebrachten Flüssigkeit, welche der kritischen Höhe h_g zugeordnet ist, benötigt wird. Dazu kommt noch als Apparaturkonstante die feste Wellenlänge λ_0 des Meßsenders. Im nachstehenden besprechen wir einige typische Vertreter der Methoden 1. und 2 a. und gehen abschließend zum Vergleich auf die h_g -Methode ein.

Zu 1. Die Messung wird an einer praktisch verlustfreien Leitung, welche aus einer konzentrischen LECHER-Leitung oder einem Hohlröhr besteht (das in einem *E*- oder *H*-Typ angeregt sei) durchgeführt. Die Leitung besitzt den Wellenwiderstand $Z = \sqrt{L_0/C_0}$ und ist am Ende mit dem komplexen Widerstand \vec{R} belastet. Dieser wird durch den Eingangswiderstand $\vec{W} = -\vec{R}$ einer an der Meßleitung angeschlossenen Leitung (Meßkopf) der Länge l realisiert, in welcher sich die Probe befindet. Aus der sich auf der Meßleitung einstellenden Lage des Spannungsminimums x (relativ zu einem Ausgangszustand gemessen) und dem Wellenverhältnisse, wird \vec{R} gemäß der Formel

$$-\overset{\leftarrow}{R} = \frac{Z}{1 + d \operatorname{tg}^2 h x} [d(1 + \operatorname{tg}^2 h x) + j(d^2 - 1) \operatorname{tg} h x] \quad (5 \text{ a})$$

berechnet. Es bedeuten dabei in Gl. (5 a)

$$h = \text{Kreiswellenzahl} = 2\pi/\lambda_{\text{Innen}},$$

$$d = \text{Wellenverhältnis} = \frac{U_{\text{min}}}{U_{\text{max}}}.$$

Andererseits ist $\overset{\leftarrow}{R}$, wenn etwa der Meßkopf am Ende kurzgeschlossen wird, durch

$$\overset{\leftarrow}{W} = -Z_P \operatorname{tg} \gamma l \quad (5 \text{ b})$$

gegeben, wobei γ und Z_P mit

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \beta + j\alpha = \sqrt{j\omega L(j\omega C + G)} \\ Z_P &= \sqrt{\frac{j\omega L}{j\omega C + G}} \end{aligned} \right\} \quad (5 \text{ c})$$

bestimmt erscheint. Die DK der Probe sowie der Verlustwinkel gehen in C , bzw. G ein, so daß man nach Ermittlung der Meßgrößen x und d aus Gl. (5 a), (5 b), (5 c) ε und $\operatorname{tg} \delta$ berechnen kann.

Außer dieser auf der Gleichung

$$\vec{R} = \vec{W}(\varepsilon, \operatorname{tg} \delta) \quad (6)$$

basierenden Methode, kann man z. B. den komplexen Wellenwiderstand des Meßkopfes Z_P auf Grund der Beziehung

$$Z_P^2(\varepsilon, \operatorname{tg} \delta) = \overset{\leftarrow}{W}_K \cdot \overset{\leftarrow}{W}_L \quad (7)$$

ermitteln (es bedeuten $\overset{\leftarrow}{W}_k$ und $\overset{\leftarrow}{W}_l$ den Eingangskurzschluß-, bzw. Eingangslehrlaufwiderstand), wobei W_k und W_l nach experimenteller Bestimmung von x_k , d_k , x_l , d_l durch Gl. (5 a) gegeben sind. Bezeichnet man mit $Z_p^{(R)}$ und $Z_p^{(i)}$ Real- und Imaginärteil des Wellenwiderstandes, so erhält man, falls eine konzentrische LECHER-Leitung vorliegt, die folgenden expliziten Formeln für ε und $\operatorname{tg} \delta$:

$$\varepsilon = \frac{(Z_p^{(R)} / Z_p^{(i)})^2 - 1}{[(Z_p^{(R)} / Z_p^{(i)})^2 + 1]^2} \left(\frac{Z_0}{Z_p^{(i)}} \right)^2, \quad Z_0^2 = \frac{L}{C_0} \quad (8 \text{ a})$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2 Z_p^{(R)} / Z_p^{(i)}}{(Z_p^{(R)} / Z_p^{(i)})^2 - 1} \quad (8 \text{ b})$$

Zu ähnlichen Ausdrücken gelangt bei Verwendung der Formel:

$$\operatorname{tg} \gamma(\varepsilon, \operatorname{tg} \delta) \cdot l = \sqrt{\frac{\overset{\leftarrow}{W}_K}{\overset{\leftarrow}{W}_L}} \quad (9)$$

wobei wie früher W_k und W_l aus x_k d_k und x_l d_l bestimmt werden müssen.

Für konzentrische LECHER-Leitungen gilt dann:

$$\varepsilon = \frac{\lambda^2}{4 \pi^2} (\alpha^2 - \beta^2) \quad (10 \text{ a})$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2 \alpha / \beta}{(\alpha / \beta)^2 - 1} \quad (10 \text{ b})$$

Die beiden zuletzt angeführten Methoden sind trotz der expliziten Formeln Gl. (8) und Gl. (10) in der Auswertung und Fehlerabschätzung umständlich, auch ist der Umstand, daß zur Bestimmung von ε oder $\operatorname{tg} \delta$ vier unabhängige Meßgrößen benötigt werden, kein Vorteil. Günstiger steht es damit, falls man den Verlustwinkel der Probe klein voraussetzen darf, bei dem erstgenannten Verfahren Gl. (6). Aus Gl. (6) und Gl. (5 a-c) erhält man eine transzendente Gleichung zur Bestimmung der DK:

$$\sqrt{\varepsilon} \operatorname{tg} h_0 x = - \operatorname{tg} h l \quad (11 \text{ a})$$

mit

$$h_0 = \frac{2 \pi}{\lambda_0} = \omega_0^2 \sqrt{LC_0}, \quad h = \frac{2 \pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon}$$

während sich der Verlustwinkel aus

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\left(\frac{l}{\cos^2 h l} + \frac{\operatorname{tg} h l}{h} \right)} \cdot \frac{2 d}{h_0 \cos^2 h_0 x}, \quad (\operatorname{tg} \delta \ll 1) \quad (11 \text{ b})$$

ergibt. Zur DK-Messung hat man also neben der Wellenlänge λ noch die beiden Längenmessungen l (Probenlänge) und $x - \lambda/2$ (Knotenverschiebung) auszuführen. Dazu kommt noch die Ermittlung des Wellenverhältnisses, welches zur $\operatorname{tg} \delta$ -Bestimmung gemäß Gl. (11 b) benötigt wird.

Die Gleichungen (5 a) bis (5 c) und Gl. (7), bzw. Gl. (9) gelten auch für Hohlrohre ohne Innenleiter, da bei passender Wahl von fiktiven Strömen und Spannungen die Leitungsgleichungen

$$\frac{\partial U}{\partial Z} = - \Re J, \quad \frac{\partial J}{\partial Z} = - \mathfrak{G} \cdot U \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \Re = R + j \omega L \\ \mathfrak{G} = G + j \omega C \end{cases} \quad (12)$$

erhalten bleiben¹⁰. Die Definition von Strom und Spannung ist für den elektrischen und magnetischen Feldtyp verschieden. Im Falle eines elektrischen Typs ist E_z (elektrische Feldstärke in Achsenrichtung) proportional dem fiktiven Strom, im Fall eines magnetischen Typs hat man H_z (magnetische Feldstärke in Achsenrichtung) proportional der fiktiven Spannung zu setzen, so daß mittels einer elektrischen oder magnetischen Sonde die Messung von Strom- und Spannung wie bei der LECHER-Leitung erfolgt. Wegen des verschiedenen analytischen Zusammenhangs von \Re und \mathfrak{G} mit ε und $\operatorname{tg} \delta$ bei der LECHER-Leitung

¹⁰ Siehe G. GOUBAU, Elektromagnetische Wellenleiter und Hohlräume, 5. Bd. von Physik und Technik, 1955.

und bei der Hohlrohrleitung modifizieren sich die speziell für konzentrische Leitungen angegebenen Formeln Gl. (8), Gl. (10) und Gl. (11)¹¹. Doch ergeben sich dadurch in diesem Zusammenhange keine neuen Gesichtspunkte.

Zu 2 a. Die HR-Resonanzverfahren beruhen alle auf dem Prinzip der Resonanzfrequenzbestimmung eines an einem Meßsender extrem lose gekoppelten Hohlraumes mit und ohne eingebrachter Probe.

Aus der Eigenwertgleichung des HR + Probe erhält man die DK. Vorausgesetzt wird dabei immer die Verwendung sehr verlustarmer Proben. Den Verlustwinkel erhält man aus der Aufnahme der Resonanzkurven, bzw. aus der Messung der HR-Dämpfungen d_2 , d_1 mit und ohne Probe. Die zahlreichen in dem letzten Dezenium entwickelten Verfahren unterscheiden sich nur durch die Gestalt des Hohlraumes und der Materialprobe.

¹¹ Verwendet man die von G. GOUBAU angegebene Definition von Strom und Spannung (l. c. S. 195), so erhält man für \mathfrak{R} und \mathfrak{G} :

	\mathfrak{R}	\mathfrak{G}	
<i>E</i> -Typ	$\frac{j h_E^2}{\omega \epsilon}$	$j \omega \epsilon$	mit $h_{E,M} = \sqrt{h^2 - \gamma_{E,M}^2}$
<i>H</i> -Typ	$j \omega \mu \mu_0$	$j \frac{h_M^2}{\omega \mu \mu_0}$	$h^2 = \omega_0^2 \epsilon \mu \mu_0$

Dabei bedeutet γ_E^2 oder γ_M^2 der den betrachteten *E*-, bzw. *H*-Typ zugeordnete Eigenwert der skalaren Wellengleichung $\Delta^* U + \gamma^2 U = 0$ mit $U = 0$ längs C (C = Querschnittsberandungskurve des HR), bzw. $\partial U / \partial n = 0$ längs C . Man erhält dann z. B. für eine *E*-Hohlrohrwelle, wobei $\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon \epsilon_0} \ll 1$ angenommen ist:

$$\omega C = \omega \epsilon \epsilon_0, \quad G = \sigma, \quad \omega L = \frac{h_0^2}{\omega \epsilon \epsilon_0} \quad (h_0^2 = \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 - \gamma_E^2),$$

$$R = \sigma \left(\frac{\gamma_E}{\omega \epsilon \epsilon_0} \right)^2$$

Aus obigen Gleichungen und wegen $\mathfrak{Z} = \sqrt{\mathfrak{R}/\mathfrak{G}} = Z_1 + j Z_2$ findet man an Stelle der Gl. (8 a) und (8 b):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{Z_2}{Z_1} \cdot \frac{2}{1 - \left(\frac{\gamma}{h_0} \right)^2} \quad \text{und} \quad \frac{\epsilon^2}{\epsilon - \left(\frac{\gamma}{h_0} \right)^2} = \left(\frac{Z_0}{Z_1} \right)^2$$

$$\text{mit} \quad Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}, \quad h_0^2 = \omega_0 \epsilon_0 \mu_0$$

Theoretisch am leichtesten ist der Fall zu behandeln, daß die Probe den Resonator voll ausfüllt. Hier erhält man die folgenden einfachen Beziehungen, welche für jeden beliebigen Resonator und Schwingungstyp gelten:

$$\varepsilon = \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right)^2 \quad \left. \begin{array}{l} \omega_1 \\ \omega_2 \end{array} \right\} \text{Resonanzfrequenz} \left\{ \begin{array}{l} \text{des leeren HR} \\ \text{mit eingebrachter Probe} \end{array} \right.$$

$$\operatorname{tg} \delta = d_2 - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} d_1 \quad \text{mit} \quad \left\{ \begin{array}{l} d_1 = \frac{\Delta \lambda_1}{\lambda_0} \\ d_2 = \frac{\Delta \lambda_2}{\lambda_0} \end{array} \right.$$

$\Delta \lambda_1$, $\Delta \lambda_2$ bedeuten die Halbwertsbreiten der Resonanzkurve mit und ohne eingebrachter Probe.

Der praktischen Anwendung der Gl. (12) stehen aber meistens meßtechnische und technologische Schwierigkeiten entgegen. Vor allem wird in den meisten Fällen der Frequenzhub des Meßsenders, welcher in der Regel nur einige Prozente beträgt, bei weitem nicht ausreichen, um beide weit auseinanderliegende Resonanzfrequenzen aufzunehmen. Nur bei Gasen und Flüssigkeiten mit einer DK nahe bei 1 ist demnach die Methode verwendbar.

Allgemein brauchbare Meßmethoden wird man erhalten, wenn die Verstimmung des mit der Probe beschickten Resonators bei beliebigen ε -Werten nicht zu hoch ausfällt. Dies erreicht man offenbar, wenn der HR nur zu einem Teil von der Probe ausgefüllt wird. Am einfachsten ist die Verwendung von kreiszylinderförmigen Proben, welche in einem kreiszylindrischen Resonator, der in der elektrischen Grundschwingung (E_{001} -Typ) angeregt wird, eingebracht werden. Man hat die beiden Fälle der Probenform: Stäbchen (A) oder Platte (B) zu unterscheiden.

A. Die Probe (Stäbchen), welche koaxial eingebracht wird, besitzt die Höhe $h = 1$ des Resonators und einen Durchmesser $= 2\varrho$ ($0 \leq \varrho \leq R$) (R = Hohlraumradius). Die Eigenwertgleichung und der Verlustwinkel ergeben sich zu ¹²:

$$\frac{k_2 J_0(k_1 \varrho) J_1(k_2 \varrho) - k_1 J_1(k_1 \varrho) J_0(k_2 \varrho)}{k_2 N_0(k_1 \varrho) J_1(k_2 \varrho) - k_1 N_1(k_1 \varrho) J_0(k_2 \varrho)} = \frac{J_0(k_1 R)}{N_0(k_1 R)} \quad (13 \text{ a})$$

$$\varepsilon \operatorname{tg} \delta = J_1^2(k_1 R) \left(\frac{R}{\varrho} \right)^2 (d_2 - d_1); \quad \operatorname{tg} \delta \ll 1, \quad \varrho/R \ll 1 \quad (13 \text{ b})$$

Es bedeuten $k_1^2 = \varepsilon_0 \mu_0 \omega_1^2$, $k_2^2 = \varepsilon \varepsilon_0 \mu_0 \omega_2^2$ (ω_2 = Kreisfrequenz des HR bei eingebrachter Probe). An Stelle der umständlich auszuwertenden Gl. (13 a) erhält man zur Bestimmung von ε , wenn ϱ genügend klein ist, ($\varrho/R \ll 1$) die Näherungsformel:

$$\varepsilon - 1 = 2 J_1^2(y_{0,1}) \left(\frac{R}{\varrho} \right)^2 \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1} \quad (13 \text{ a}')$$

¹² Siehe F. BORGNISS, Hochfrequenztechnik und Elektroakust. **59**, 22–26 (1942).

Die beiden Formeln Gl. (13 a') und Gl. (13 b) sind zur $\operatorname{tg} \delta$ und DK-Bestimmung von Festkörpern¹³ sehr brauchbar, wobei die DK nicht zu hoch sein darf (etwa kleiner als 50), da sonst, um zu einer meßtechnisch tragbaren Verstimmung zu kommen, ϱ extrem klein zu wählen ist, wodurch aber wieder die Meßgenauigkeit leiden würde. Am besten eignet sich das Verfahren für orientierende Serienmessungen, wo eine Genauigkeit von einigen Prozenten in der DK- und $\operatorname{tg} \delta$ -Bestimmung ausreicht.

B. Die gleiche Verwendbarkeit kommt auch dem Resonanzverfahren zu, welches sich kreiszyllindrischer Platten bedient. Diese besitzen den gleichen Radius wie der HR, während ihre Höhe h kleiner als l angenommen ist. Die strenge Eigenwertgleichung lautet hier, wenn ein zylindersymmetrischer E -Typ angenommen ist, der für $h \rightarrow 0$ stetig in die elektrische Grundschwingung E_{001} übergeht¹⁴:

$$\varepsilon \ddot{\gamma}_1 \Im \dot{\gamma}_1 (l - h) = \gamma_2 \operatorname{tg} \gamma_2 h \quad (14 \text{ a})$$

mit

$$\begin{cases} \dot{\gamma}_1 = \sqrt{(y_{0,1}/R)^2 - \varepsilon_0 \mu_0 \omega_2^2} \\ \gamma_2 = \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 \mu_0 \omega_2^2 - (y_{0,1}/R)^2} \end{cases}$$

Für kleine Plattendicken und geringe dielektrische Verluste erhält man für den Verlustwinkel:

$$\operatorname{tg} \delta = \varepsilon \frac{l}{h} (d_2 - d_1) \quad (14 \text{ b})$$

Aus Gl. (14 a) bekommt man für $h/l \ll 1$ analog zu Gl. (13 a') die Näherungsformel:

$$\varepsilon = \frac{1}{1 - \frac{2l}{h} \frac{\omega_1 - \omega_2}{\omega_1}} \quad (14 \text{ a}')$$

die für kleinere DK-Werte zu orientierenden Messungen benutzt werden kann.

¹³ Das Verfahren eignet sich auch etwas modifiziert zu Messungen an Flüssigkeiten. Dazu wird die Probe in eine dünnwandige verlustarme Röhre eingefüllt, welche dann in den HR eingebracht wird. Ist die DK der Röhre bekannt, so erhält man an Stelle von Gl. (13 a') die Formel

$\varepsilon - 1 = 2 J_1^2(y_{0,1}) \left(\frac{R}{\varrho} \right)^2 \frac{\omega_1^* - \omega_2}{\omega_1^*}, \quad \begin{cases} \omega_1^* \\ \omega_2 \end{cases} \quad \text{Eigenfrequenz des HR mit}$
 eingebrochener $\begin{cases} \text{leerer Röhre} \\ \text{flüssigkeitsgefüllten Röhre} \end{cases}$

welche den Einfluß der Röhre mit derselben Näherung wie jener der Probe berücksichtigt.

¹⁴ Siehe E. LEDINEGG, Naturwissenschaften 31, 1943, Heft 47/48 sowie E. LEDINEGG und E. FEHRER, APA 3, 1949, Heft 1, S. 82–110.

Zu 2 b. Die Verwendung der Platten als Testkörper ermöglicht auch bei fester Frequenz des Meßsenders die Bestimmung von ϵ und $\text{tg } \delta$ durchzuführen, falls man die eine Stirnfläche des Zylinders durch einen beweglichen Kolben ersetzt. Bei dieser Methode kann man die DK prinzipiell nur in einem bestimmten Intervall messen, welches durch die Eigenfrequenz des leeren HR ω_0 und der festen Frequenz des Meßsenders ω_s , wobei die Bedingung $\omega_0 > \omega_s$ erfüllt sein muß, bestimmt ist. Die Intervallgrenzen mit der kleinsten, bzw. der größten DK $\underline{\epsilon}$, bzw. $\bar{\epsilon}$ ergeben sich aus den Beziehungen:

$$\underline{\epsilon} = \left(\frac{\omega_0}{\omega_s} \right)^2 \quad \text{mit} \quad \omega_0 = \frac{\gamma_{0,1}}{R \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (\text{untere Grenze})$$

$$\sqrt{\epsilon k_s^2 - \beta_1^2} \text{tg} \sqrt{\epsilon k_s^2 - \beta_1^2} h = \sqrt{\beta_1^2 - k_1^2} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} k_s^2 = \epsilon_0 \mu_0 \omega_s^2 \\ \beta_1^2 = k_0^2 = \frac{\gamma_{0,1}}{R} \end{cases}$$

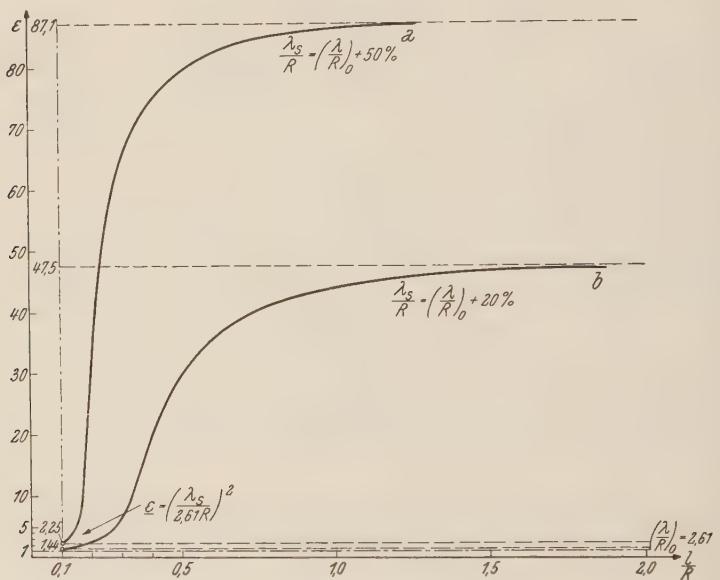


Abb. 1. Die DK einer elektrischen Platte in kreiszyl. HR in Abhängigkeit von der reduzierten Zylinderlänge l/R . Als Plattenhöhe wurde $h = 0.1 \cdot R$ gewählt. Die Kurven a, bzw. b entsprechen einer Differenzwellenlänge von $\lambda_S - \lambda_0 = \frac{50}{100} \cdot R$, bzw. $\frac{20}{100} \cdot R$. Für $\lambda_S - \lambda_0 \rightarrow 0$ schmiegen sich die Kurven der Geraden $\epsilon = 1$ an. Zu jeder Wellenlänge λ_S gehört ein unteres Grenzdielektrum mit $\underline{\epsilon} = \left(\frac{\lambda_S}{2.61 \cdot R} \right)^2$.

Wie aus der Abb. 1 zu ersehen ist, in welcher die DK eine Platte bestimmter Dicke als Funktion der Resonanzzyllinderlänge l dargestellt ist, wird das Intervall $\bar{\epsilon} - \underline{\epsilon}$ mit wachsender Differenz $\omega_0 - \omega_s = \Delta \omega$ und kleiner werdender Plattendicke größer. Durch passende Wahl von

$\Delta \omega$ und h ist es immer möglich, den Meßbereich und die Meßgenauigkeit passend einzustellen. In Abb. 2 ist noch der prinzipielle Verlauf der

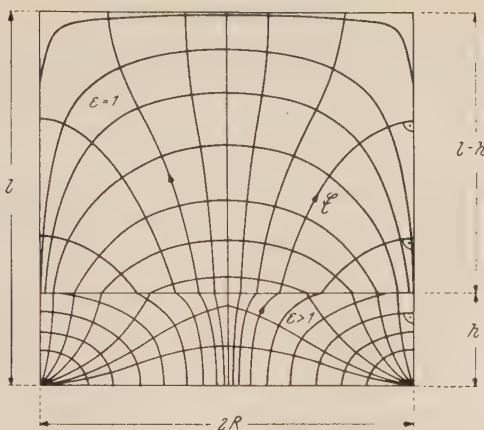


Abb. 2. Bild der \mathcal{E} -Feldlinien eines kreiszykl. HR mit dielektrischer Platte in der elektrischen Grundschwingung $k = \frac{2\pi}{\lambda} = 1,182$; $h/R = 0,5$; $l = 2R$; $\epsilon = 10$

elektrischen Feldlinie, welche der Eigenwertgleichung (14 a) entsprechen, wiedergegeben.

Neben der gerade behandelten Grundschwingung des Zwei-Schichten-Hohlraumes besitzen seine Oberschwingungen großes meßtechnisches Interesse. Geht man z. B. von einer radialsymmetrischen Oberschwingung des leeren HR aus

$$\omega^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} \left\{ \left(\frac{y_{0,1}}{R} \right)^2 + \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \right\}$$

und führt eine nicht zu dicke dielektrische Platte ein, so bekommt man an Stelle von Gl. (11 a) die Eigenwertgleichung:

$$\epsilon \gamma_1 \operatorname{tg} \gamma_1 (l - h) = - \gamma_2 \operatorname{tg} \gamma_2 h \quad (15 \text{ a})$$

mit

$$\gamma_1 = \sqrt{k^2 - \beta_1^2}, \quad \gamma_2 = \sqrt{\epsilon k^2 - \beta_1^2}$$

Man erhält damit den „trigonometrischen“ Fall der Eigenwertgleichung, welcher zu einer periodischen Feldstruktur Anlaß gibt. Das HR-Feld besteht hier aus einer Linearkombination von räumlich ungedämpften Hohlrohrwellen, womit der Anschluß an die Meßleitungsmethoden hergestellt ist. Durch Vergrößerung der Probendicke h , wobei l ($l = \text{HR-Länge}$) konstant bleibt, geht die Eigenwertgleichung analog zu Gl. (14 a) in eine „hyperbolische“ Form über¹⁵ ($\gamma_1 = i \dot{\gamma}_1$ mit reellem $\dot{\gamma}_1$), welche samt dem dabei auftretenden Grenzfall $\gamma_1 = 0$ außerhalb der Meßleitungsmethodik steht.

¹⁵ Da der Eigenwert k^2 stetig kleiner wird und schließlich den Wert $\beta_1^2 = (y_{01}/R)^2$ unterschreitet.

Der angeführte Fall $\gamma_1 = 0$ oder:

$$\varepsilon \varepsilon_0 / \mu_0 \omega_0^2 - \left(\frac{\gamma_{0,1}}{R} \right)^2 = \left(\frac{n \pi}{h_g} \right)^2 \quad (16)$$

wobei h_g jene Höhe des Dielektrikums darstellt, bei welcher $\gamma_1 = 0$ eintritt, bildet die Grundlage der in [1] beschriebenen h_g -Methode, welche sich vor allem für Flüssigkeitsmessungen eignet. Der Meßvorgang ist dabei der folgende: Der leere in der elektrischen Grundschwingung erregte Hohlraum (Frequenz $= \omega_0$) wird solange mit der Probeflüssigkeit gefüllt, bis sich der am Galvanometer sofort nach Beginn der Füllung verschwindende Resonanzausschlag wieder eingestellt hat. Nach Bestimmung der kritischen Höhe h_g oder des kritischen Volumens $V_g = h_g \cdot F$ erhält man die DK aus Gl. (16) zu:

$$\varepsilon = 1 + \frac{\pi}{\beta_1 \cdot h_g} = 1 + c \left(\frac{\lambda_0^3}{V_g} \right)^2, \quad \text{mit} \quad c = \left(\frac{\gamma_{0,1}^2}{8 \pi} \right)^2 = 0,052\,974\dots \quad (17)$$

Gl. (17) liefert ähnlich Gl. (12 a) den strengen expliziten Zusammenhang zwischen der gesuchten DK und der Meßgröße — in diesem Fall das kritische Probenvolumen V_g . Während aber die auf Gl. (12 a) beruhende Methode in fast allen praktischen Fällen versagt, ist Gl. (17) für verlustarme Flüssigkeiten unbeschränkt anwendbar. Alle übrigen hier angeführten Verfahren benötigen zur Bestimmung von ε die Auflösung einer transzendenten Gleichung oder arbeiten mit Näherungslösungen¹⁶. Dazu kommt noch, daß außer der Kenntnis der Ausgangsfrequenz ω_1 des Meßsenders mindestens zwei Meßgrößen benötigt werden, nämlich das Probenvolumen und eine Frequenzbestimmung oder eine Knotenverschiebung (Meßleitung) bzw. eine Längenänderung (Resonanzmethoden gemäß 2 b).

Neben der ε -Bestimmung Gl. (17) könnte man den Verlustwinkel durch Aufnahme der Resonanzkurve mit Hilfe der Formel¹⁷

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \delta &= \frac{2l}{h_g} \left[\left(1 - \frac{h_g}{2l} \right) d_2 - \left(1 - \frac{h_g}{2(l+R)} \right) d_1 \right] \\ \text{mit} \quad d_2 &= \frac{\Delta \lambda_2}{\lambda_1}, \quad d_1 = \frac{\Delta \lambda_1}{\lambda_1} \end{aligned} \quad (18)$$

wobei $\frac{\Delta \lambda_1}{\lambda_1}$ und $\frac{\Delta \lambda_2}{\lambda_1}$ die Dämpfungen des HR im Anfangs- und Endzustand bedeuten, ermitteln. Es ist jedoch zweckmäßig $\operatorname{tg} \delta$, bzw.

¹⁶ Mit der für die Meßleitung gültigen Formel Gl. (8 a) ist zwar ein expliziter Zusammenhang zwischen ε und dem Real- und Imaginärteil Z_p^i, Z_p^r des komplexen Wellenwiderstandes Z des Meßkopfes hergestellt. Die Bestimmung von Z_p^i und Z_p^r erfordert aber seinerseits die Auswertung umständlicher Formeln, welche auf die Kenntnis von vier Meßgrößen aufgebaut ist.

¹⁷ Bezuglich der Ableitung siehe E. LEDINEGG und P. URBAN, APA IV, 1950 (Heft 2/3).

d_2 ähnlich wie ϵ bei fester Frequenz des Meßsenders zu bestimmen, was wir mit Hilfe der Verstimmungsresonanzkurve (VRK) (das ist die Abhängigkeit des Richtstromes von der Flüssigkeitshöhe $z = h_0 + \Delta z$ im HR) im folgenden Abschnitte durchführen wollen. Aus der Kenntnis der VRK erhalten wir nicht nur die HR-Dämpfung d_2 , sondern auch die mit unserer Methode erzielbare Genauigkeit der DK-Bestimmung in Abhängigkeit von der Halbwertsbreite der VRK und damit auch vom Verlustwinkel der Probe.

4. Die Abhängigkeit des Richtstromes i_r eines HR-Resonators von der Verstimmung bei konstanter Frequenz

Soll ein zylindrischer HR aus einem Anfangszustand, gegeben durch eine bestimmte Höhe z_1 der dielektrischen Flüssigkeit im HR, in einen Endzustand (Flüssigkeitshöhe ist $z_2 = z_1 + \Delta z$) überführt werden, so kann dies auf zwei verschiedene Arten geschehen (s. Abb. 3):

A. Normaler Füllvorgang bis zur Erreichung des gewünschten Flüssigkeitsspiegels z_2 .

B. Parallelverschiebung der beiden Stirnplatten des Zylinders um die Länge $z_2 - z_1$.

Bei der mathematischen Behandlung von A, welche wie B mittels einer Störungsrechnung erfolgt, tritt insofern eine Komplikation auf, da die sonst in der Störungsrechnung übliche Voraussetzung

$$|\delta\mathfrak{E}|/\mathfrak{E} \ll 1, \quad (19 \text{ a})$$

wenn \mathfrak{E} das elektrische Feld und $\delta\mathfrak{E} = \mathfrak{E} - \mathfrak{E}$ das Differenzfeld zwischen End- und Anfangszustand bedeutet, nicht an jeder Stelle im HR-Innern erfüllt ist¹⁸. An Stelle von Gl. (19 a) hat dann die schwächere

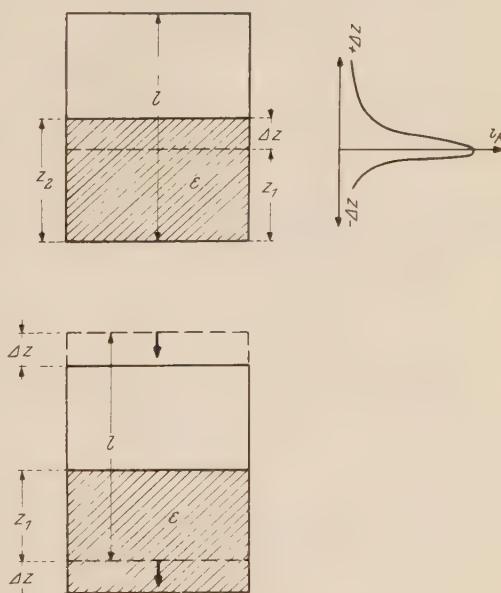


Abb. 3. Zylindr. HR, in welchem sich ein dielektrisches Medium der Höhe z_1 befindet (Ausgangszustand). Der Endzustand ist durch die Höhe z_2 charakterisiert und entsteht entweder durch einen Füllvorgang gemäß A oder nach B durch Parallelverschiebung der beiden Stirnplatten um die Länge Δz

¹⁸ Wegen des auftretenden Sprunges der Normalkomponente von \mathfrak{E} an der Grenzfläche des Dielektrikums wird die Feldstärke \mathfrak{E} innerhalb des Bereiches, in welchem das dielektrische Medium zur Erreichung des Endzustandes eingebracht wird, sich im Anfangs- und Endzustand um einen endlichen Differenzvektor unterscheiden.

Bedingung

$$\frac{\int_V (\delta \mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*) d\tau}{\int_V (\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*) d\tau} \ll 1 \quad (19 \text{ b})$$

zu treten.

Wir beginnen mit B, wobei die Ungleichung (19 a) angenommen werden darf und führen dann die Störungsrechnung gemäß A mit der Bedingung (19 b) durch. Das Ergebnis muß natürlich in beiden Fällen übereinstimmen. Zur Ableitung der VRK wird zunächst ein beliebig geformter HR angenommen. Die Spezialisierung auf den Kreiszylinder erfolgt in § 5¹⁹.

Aus der Wellengleichung

$$\text{rot rot } \bar{\mathfrak{E}} - \bar{\omega}^2 \epsilon \mu \bar{\mathfrak{E}} = 0 \quad (20 \text{ a})$$

erhält man mit Beachtung von

$$\bar{\mathfrak{E}} = \mathfrak{E} + \delta \mathfrak{E}, \quad \epsilon = \epsilon \epsilon_0, \quad \delta \epsilon = \delta \epsilon \epsilon_0 - \frac{j \sigma}{\omega}, \quad \bar{\omega}^2 = \omega_0^2 + 2 \omega_0 \delta \omega$$

und nachfolgender skalarer Multiplikation mit \mathfrak{E}^* und Integration über das gestörte HR-Volumen $R - \Delta R$ die Gleichung:

$$\begin{aligned} \hat{J} &= \int_{\hat{F}} \{ [\text{rot } \delta \mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*] - [\text{rot } \mathfrak{E}^*, \delta \mathfrak{E}] \}_n d\tau = \\ &= 2 \omega_0 \mu_0 \delta \omega \int_{R - \Delta R} \epsilon \mathfrak{E} \mathfrak{E}^* d\tau + \omega_0^2 \mu_0 \int_{R - \Delta R} \delta \epsilon \mathfrak{E} \mathfrak{E}^* d\tau \end{aligned} \quad (20 \text{ b})$$

Der mit $\bar{\epsilon}, \bar{\omega}, \bar{\mathfrak{E}}$ charakterisierte Endzustand geht aus einem verlustfreien Ausgangszustand eines energetisch abgeschlossenen HR-Resonators durch folgende Maßnahmen hervor:

1. Deformation der metallischen Hüllfläche.

2. Ersatz der Hüllfläche durch eine reale Metallocberfläche mit $\sigma_M \neq \infty$ sowie Einführung eines verlustbehafteten Dielektrikums; gleichzeitig wird zur Deckung der auftretenden Verluste ein Energiefluß durch eine Anregungsfläche ΔF_a in den Hohlraum angenommen.

3. Änderung der Senderfrequenz ω_0 zu einem Wert $\omega_0 + \delta \omega$ (Durchlauf der Resonanzkurve).

¹⁹ Die Ableitung der Zustandsgleichung Gl. (22) unter der Voraussetzung (19 a) erfolgt im wesentlichen wie in unserer früheren Arbeit: E. LEDINEGG und P. URBAN, AEÜ 1953, 523 bis 530, so daß wir uns hier kurz fassen dürfen. Siehe auch E. LEDINEGG und P. URBAN, AEÜ 7, 1953, 561 bis 568. Die beiden Arbeiten werden im folgenden unter [2], bzw. [3] zitiert.

Zur Elimination der unbekannten Variation des Feldvektors sind die Rand- und Stetigkeitsbedingungen des Anfangs- und Endzustandes heranzuziehen. Dazu wird \hat{J} in der Form:

$$\begin{aligned}\hat{J} &= J_A + J_1 + \hat{J}_2 = \\ &= \int_{\hat{F}} \{[\text{rot } \delta \mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*] - [\text{rot } \mathfrak{E}^*, \delta \mathfrak{E}]\}_n d\mathfrak{f} = \\ &= \int_{\Delta F_A} \{\dots\}_n d\mathfrak{f} + \int_{\hat{F}_1} \{\dots\}_n d\mathfrak{f} + \\ &\quad + \int_{\hat{F}_2} \{\dots\}_n d\mathfrak{f}\end{aligned}$$

dargestellt. Es bedeutet J_1 die Integration über den nicht deformierten

Teil der Fläche F_1 , \hat{J}_2 die Integration über die deformierte Berandung \hat{F}_2 und schließlich stellt J_A die Integration über die Anregungsfläche dar (s. Abb. 4).

Wir behandeln zunächst \hat{J}_2 . Es ist zweckmäßig neben $\bar{\mathfrak{E}}$ und \mathfrak{E} noch einen Zwischenzustand $\tilde{\mathfrak{E}}$ einzuführen, welcher den Feldzustand nach der Deformation, aber mit unendlich gut leitender Hüllfläche charakterisiert. Es gilt

$$\bar{\mathfrak{E}} = \tilde{\mathfrak{E}} + \delta_H \mathfrak{E}, \quad \tilde{\mathfrak{E}} = \mathfrak{E} + \delta_D \mathfrak{E}$$

wobei $\delta_H \mathfrak{E}$ die durch Übergang zu einer realen Berandung hervorgerufene Feldänderung bedeutet, während $\delta_D \mathfrak{E}$ den reinen Deformationseffekt wiedergibt. Bei ausschließlicher Berücksichtigung von Gliedern, welche klein von erster Ordnung sind, erhält man unter Beachtung der Randbedingungen $\tilde{\mathfrak{E}} \perp \hat{F}_2$, $\mathfrak{E} \perp F_2$

$$\hat{J}_2 = \int_{\hat{F}_2} [\delta_D \mathfrak{E}, \text{rot } \mathfrak{E}^*]_n d\mathfrak{f} + \int_{\hat{F}_2} [\delta_H \mathfrak{E}, \text{rot } \mathfrak{E}^*]_n d\mathfrak{f} = \hat{J}_2^{(D)} + \hat{J}_2^{(H)}$$

Die weitere Umformung von $\hat{J}_2^{(D)}$ ergibt nach kurzer Rechnung (s. [2]):

$$\hat{J}_2^{(D)} = \mu_0 \omega_0^2 \int_{\Delta R} \{ \mathfrak{E}(\mathfrak{E} \mathfrak{E}^*) - \mu_0 (\mathfrak{H} \mathfrak{H}^*) \} d\tau$$

Das Oberflächenintegral $\hat{J}_2^{(H)}$ drücken wir durch die Feldgrößen im Berandungsmetall \mathfrak{E}_M , \mathfrak{H}_M aus. Dies wird wegen der Stetigkeit des POYNTINGSchen Flusses $[\bar{\mathfrak{E}}, \mathfrak{H}^*]_n$ ermöglicht und liefert:

$$\hat{J}_2^{(H)} = \int_{\hat{F}} [\bar{\mathfrak{E}}, \text{rot } \mathfrak{E}^*]_n d\mathfrak{f} = -j \omega_0 \mu_0 \int_{\hat{F}_M} \{ (\mathfrak{H}_M^*, \text{rot } \mathfrak{E}_M) - (\text{rot } \mathfrak{H}_M^*, \mathfrak{E}_M) \} d\tau$$

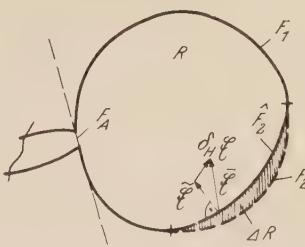


Abb. 4. Schematische Ansicht eines beliebigen HR. Der Ausgangszustand ist verlustfrei. Der Endzustand wird durch Variation der HR-Parameter (ϵ , σ , R , μ_M , σ_M) hergestellt. Gleichzeitig hält der Energiesfluß durch ΔF_A den ungedämpften Schwingungszustand im HR aufrecht

Unter Beachtung der MAXWELLSchen Gleichung im Metall erhält man weiter:

$$\hat{J}_2^{(H)} = \mu_0 \omega_0^2 \left\{ \int_{\hat{V}_M} [\epsilon_M(\mathfrak{E}_M, \mathfrak{E}_M^*) - \mu_M(\mathfrak{H}_M, \mathfrak{H}_M^*)] d\tau + \right. \\ \left. + \frac{j}{\omega_0} \int_{\hat{V}_M} \sigma_M(\mathfrak{E}_M, \mathfrak{E}_M^*) d\tau \right\}$$

Führt man nun mit den Gleichungen, unter der Voraussetzung $\omega_0 \epsilon_0 / \sigma_M \ll 1$ (starker Hauteffekt)

$$\int_{\hat{V}_M} \mu_M(\mathfrak{H}_M, \mathfrak{H}_M^*) d\tau = L \cdot \int_{\hat{F}_2} (\mathfrak{H}, \mathfrak{H}^*) d\mathfrak{f} \\ \int_{\hat{V}_M} \sigma_M(\mathfrak{E}_M, \mathfrak{E}_M^*) d\tau = \Omega \cdot \int_{\hat{F}_2} (\mathfrak{H}, \mathfrak{H}^*) d\mathfrak{f} \\ \text{mit} \quad \omega_0 L = \Omega = \sqrt{\frac{\omega_0 \mu_M}{2 \sigma_M}}$$

den spezifischen Wirbelstromwiderstand Ω und die spezifische innere Induktivität L ein, so geht dadurch $\hat{J}_2^{(H)}$ in

$$\hat{J}_2^{(H)} = -\mu_0 \omega_0^2 L \hat{\varphi}_2 + j \mu_0 \omega_0 \Omega \hat{\varphi}_2, \quad \hat{\varphi}_2 = \int_{\hat{F}_2} (\mathfrak{H}, \mathfrak{H}^*) d\mathfrak{f}$$

über. Auf analoge Weise erhält man den Term J_1 , in welchem nur der Hauteffekt in Rechnung zu setzen ist. Versteht man unter φ_1

$$\varphi_1 = \int_{\hat{F}_1} (\mathfrak{H}, \mathfrak{H}^*) d\mathfrak{f}$$

so finden wir für die Summe $J_1 + \hat{J}_2$:

$$J_1 + \hat{J}_2 = \mu_0 \omega_0^2 \left\{ \int_{\hat{A}_R} \{ \epsilon(\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*) - \mu_0(\mathfrak{H}, \mathfrak{H}^*) \} d\tau + \right. \\ \left. + \frac{j}{\omega_0} \Omega (\varphi_1 + \hat{\varphi}_2) - L(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2) \right\} \quad (21 \text{ a})$$

Wir kommen zur Umformung des Anregungsgliedes J_A , in welchem wir die totale Änderung des POYNTINGSchen Flusses einführen wollen. Mit Benützung der Identität

$$[\delta \mathfrak{E}, \text{rot } \mathfrak{E}^*] = [\delta \mathfrak{E}^*, \text{rot } \mathfrak{E}] + 2j \text{Im} [\delta \mathfrak{E}, \text{rot } \mathfrak{E}^*]$$

bekommt man unter Verwendung der MAXWELLSchen Gleichungen:

$$J_A = j \delta \omega \mu_0 \int_{\Delta \tilde{F}_A} [\mathfrak{E}^*, \mathfrak{H}]_n d\tilde{f} + j \omega_0 \mu_0 \delta \int_{\Delta \tilde{F}_A} [\mathfrak{E}^*, \mathfrak{H}]_n d\tilde{f} - 2 \omega_0 \mu_0 \operatorname{Im} \int_{\Delta \tilde{F}_A} [\delta \mathfrak{E}, \mathfrak{H}^*]_n d\tilde{f} \quad (21 \text{ b})$$

Die Gl. (21 a) und Gl. (21 b) werden nunmehr in Gl. (20 b) eingesetzt. Beachtet man noch die Beziehung

$$\int_{\Delta \tilde{F}_A} [\mathfrak{E}^*, \mathfrak{H}]_n d\tilde{f} = \oint_{\tilde{F}} [\mathfrak{E}^*, \mathfrak{H}]_n d\tilde{f} \quad (\text{da } \mathfrak{E} \perp F)$$

und versteht unter N den POYNTINGSchen Fluß im HR:

$$N = \int_{\Delta \tilde{F}_A} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}^*]_{ni} d\tilde{f}$$

so ergibt sich die Zustandsgleichung in der Form (vergl. [3]):

$$\begin{aligned} \frac{j}{\omega_0} \delta N^* + \frac{2}{\omega_2} \operatorname{Im} \int_{\Delta \tilde{F}_A} [\delta \mathfrak{E}, \mathfrak{H}_0^*]_n d\tilde{f} = \\ = \frac{\delta \omega}{\omega_0} \int_R \{ \mathbf{\epsilon}(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{E}_0^*) + \mu_0(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H}_0^*) \} d\tau - \\ - \int_R \{ \mathbf{\epsilon}(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{E}_0^*) - \mu_0(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H}_0^*) \} d\tau + \int_R \delta \epsilon \epsilon_0(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{E}_0^*) d\tau - \\ - \frac{j}{\omega_0} \int_R \sigma(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{E}_0^*) d\tau - \left(\frac{j}{\omega_0} \Omega + L \right) (\varphi_1 + \hat{\varphi}_2) \end{aligned} \quad (22)$$

Der den Feldgrößen beigesetzte Index $_0$ soll andeuten, daß die Zustandsänderung des Systemes in einer Umgebung erster Ordnung des Ausgangszustandes \mathfrak{E}_0 betrachtet wird, wo also noch die Bedingung (19 a) erfüllt ist. Wie schon in [2] ausgeführt, erhält man jedoch den ganzen Bereich der durch $|\delta \omega|/\omega_0 \ll 1$ oder durch

$$\frac{\left| \int_R \{ \mathbf{\epsilon}(\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*) - \mu_0(\mathfrak{H}, \mathfrak{H}^*) \} d\tau \right|}{\int_R \{ \mathbf{\epsilon}(\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*) + \mu_0(\mathfrak{H}, \mathfrak{H}^*) \} d\tau} \ll 1$$

definierten Zustandsfolgen, wenn man

$$\mathfrak{E} = p \mathfrak{E}_0 + \delta \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{H} = p \mathfrak{H}_0 + \delta \mathfrak{H} \quad (23)$$

setzt, wobei ρ ein von $\delta\omega$ oder den weiter unten angeführten Deformationsparametern $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$ abhängiger Anregungsfaktor vorstellt, mit welchem \mathfrak{H}_0 multipliziert werden muß, damit die Ungleichung (19 a) erfüllt wird. Beachtet man ferner, daß der Ausgangszustand durch $\mathfrak{H}_0 = 0$ längs ΔF_A definiert ist (die Speiseleitung arbeitet im Leerlauf) und läßt die Spannung \mathfrak{E}_E (eingeprägte Spannung) an der Anregungsfläche während der Aufnahme der RK oder VRK konstant, so ist wegen

$$\int_{\Delta F_A} [\delta\mathfrak{E}, \mathfrak{H}_0^*]_n d\mathfrak{f} = 0$$

$$\delta N^* = \rho \int_{\Delta F_A} [\mathfrak{E}_E^*, \delta\mathfrak{H}_A(0)]_{ni} d\mathfrak{f} = \rho \delta N^*(0) \quad (24)$$

Dabei ist unter $\delta\mathfrak{H}_A(0)$ das zu ω_0 gehörige magnetische Streufeld an der Einkoppelstelle zu verstehen, welches durch die Zustandsänderung 2. hinzukommt. Setzt man ferner in Gl. (22) $\delta\epsilon = 0$ und beachtet die Beziehungen Gl. (23) und Gl. (24), so bekommt man die Frequenzresonanzkurve der HR, wenn man bei Konstanthaltung der übrigen Parameter die Frequenz ändert oder die Verstimmungsresonanzkurve, falls man $\delta\omega = 0$ setzt und den HR deformiert. Der Richtstrom i_R wird für die beiden angeführten Fälle:

$$i_R = \frac{|\delta N(0)|^2}{\{2 W_0 \delta\omega + \omega_0 L(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2)\}^2 + \{V_R + \Omega(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2)\}^2} \quad \text{Frequenzresonanzkurve} \quad (25 \text{ a})$$

$$i_R = \frac{\frac{1}{\omega_0^2} |\delta N(0)|^2}{\{B(\alpha_1 \dots \alpha_n) - L(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2)\}^2 + \frac{1}{\omega_0^2} \{V_R + \Omega(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2)\}^2} \quad \text{Verstimmungsresonanzkurve} \quad (25 \text{ b})$$

Dabei bedeuten in Gl. (25 a, b):

$$W_0 = \frac{1}{2} \int_R \{\epsilon \epsilon_0(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{E}_0^*) + \mu_0(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H}_0^*)\} d\tau, \quad B(\alpha_1 \dots \alpha_n) =$$

$$= \int_R \{\epsilon \epsilon_0(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{E}_0^*) - \mu_0(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H}_0^*)\} d\tau$$

$$V_R = \int_R \sigma(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{E}_0^*) d\tau, \quad (\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n) = \text{Parameter, welche die geometrische Form des HR charakterisieren}$$

In Gl. (25 b) ist der Richtstrom als Funktion der Verstimmungsparameter $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$ aufzufassen und ist erst durch die Art der Deformation, also durch die Angabe der Funktion $B = B(\alpha_1 \dots \alpha_n)$ bestimmt.

Zwischen den beiden Resonanzkurven besteht ein naheliegender Zusammenhang, welchen wir mittels Gl. (22) und den Gl. (25 a, b) streng beweisen können. Faßt man nämlich den HR energetisch abgeschlossen und verlustfrei auf und deformiert diesen gemäß der Funktion B , so ergibt sich aus Gl. (22) die Änderung der Resonanzfrequenz zu²⁰:

$$\frac{\delta\omega_R}{\omega_0} = \frac{\int_R^{\infty} \{\varepsilon \varepsilon_0(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{E}_0^*) - \mu_0(\mathfrak{H}_0, \mathfrak{H}_0^*)\} d\tau}{2 \int_R^{\infty} \varepsilon \varepsilon_0(\mathfrak{E}_0, \mathfrak{E}_0^*) d\tau} = \frac{B(\alpha_1 \dots \alpha_n)}{2 W}$$

Setzt man $-\delta\omega = \delta\omega_R = \frac{B}{2 W} \cdot \omega_0$ in Gl. (25 a) ein, so erhält man unmittelbar Gl. (25 b). In erster Näherung entspricht also der Richtstromänderung durch Deformation des HR der Richtstromänderung, welche entsteht, wenn man die Anregungsfrequenz des ungestörten HR um $\delta\omega = -\delta\omega_R$ herabsetzt.

Wir kommen zur Behandlung von B unter der Voraussetzung, daß an Stelle der Ungleichung (19 a) nunmehr (19 b) gilt. Neben (19 b) soll noch, da $|\delta\mathbf{E}/\mathbf{E}|$ nicht im ganzen Bereich als klein vorausgesetzt werden darf, die Ungleichung:

$$\frac{\int_R^{\infty} \delta\mathbf{E}(\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*) d\tau}{\int_R^{\infty} \varepsilon \varepsilon_0(\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*) d\tau} \ll 1 \quad (19 \text{ c})$$

bestehen. Man geht wie früher von der Wellengleichung (20 a) aus und erhält nach analoger Rechnung, wobei man nur zu beachten hat, daß hier Glieder der Form $\omega_0^2 \delta\mathbf{E} \delta\mathfrak{E}$ oder $2 \omega_0 \delta\omega \delta\mathbf{E} \mathfrak{E}$ mitgeführt werden müssen, die Beziehung:

$$\begin{aligned} & \int_{\tilde{F}} \{[\text{rot } \delta\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*] - [\text{rot } \mathfrak{E}^*, \delta\mathfrak{E}]\}_n d\tilde{f} = \\ & = 2 \omega_0 \mu_0 \delta\omega \int_{R-4R}^{\infty} \varepsilon \varepsilon_0(\mathfrak{E}, \mathfrak{E}^*) d\tau + \omega_0^2 \mu_0 \int_{R-4R}^{\infty} \delta\mathbf{E}(\bar{\mathfrak{E}}, \mathfrak{E}^*) d\tau \quad (20 \text{ b}') \end{aligned}$$

Gl. (20 b') unterscheidet sich von Gl. (20 b) nur durch den Integranden des zweiten Gliedes auf der rechten Seite, in welchem neben \mathfrak{E}^* als anderer Faktor $\bar{\mathfrak{E}}$, das ist die Feldstärke des Endzustandes, auftritt. Die Weiterbehandlung von Gl. (20 b') erfolgt ganz analog zu Gl. (20 b). Als all-

²⁰ Die angeführte Beziehung wurde erstmalig von J. MÜLLER, Hochfrequenztechnik und Elektroakustik 54, 157 (1939) abgeleitet. Vgl. E. LEDINEGG, Österr. Ing.-Archiv, 1949, III.

gemeine Abhängigkeit des Richtstromes ergibt sich dann, wobei wir zunächst auch Frequenzvariation und Deformation der Hüllfläche zu lassen wollen, die folgende Gl. (25 a) und (25 b) enthaltende Gleichung:

$$i_R = \frac{|\delta N(0)|^2 \frac{1}{\omega_0^2}}{\left\{ \int_R \delta \epsilon \epsilon_0 (\bar{\epsilon}, \epsilon_0^*) d\tau + L(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2) + \frac{\delta \omega}{\omega_0} 2 W_0 - B \right\}^2 + \frac{1}{\omega_0^2} \{V_R + \Omega(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2)\}^2} \quad (25 \text{ c})$$

Die in Gl. (25 c) auftretenden Größen sind wieder durch Gl. (26) gegeben. Wird der Ausgangszustand nur durch Veränderung der dielektrischen Substanz modifiziert, so ist $\delta \omega = 0$ und $B = 0$ zu setzen und wir erhalten die Form der Resonanzkurve, die durch einen reinen Füllprozeß entsteht:

$$i_R = \frac{|\delta N(0)|^2 \frac{1}{\omega_0^2}}{\left\{ \int_R \delta \epsilon \epsilon_0 (\bar{\epsilon}, \epsilon^*) d\tau + L(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2) \right\}^2 + \frac{1}{\omega_0^2} \{V_R + \Omega(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2)\}^2} \quad (25 \text{ d})$$

Zum Unterschied zu den Gln. (25 a) und (25 b) treten in (25 c) und (25 d) im ersten Gliede des Nenners die an sich unbekannte Feldgröße des Endzustandes auf. Doch läßt sich diese bis auf Glieder, welche klein von erster Ordnung sind, durch

$$(\bar{\epsilon}, n) = \frac{1}{\epsilon} (\epsilon, n), \quad (\text{in der Nähe der dielektrischen Trennfläche}) \quad (25 \text{ d}')$$

ausdrücken. Im folgenden Abschnitt werden wir die Gln. (25 b) und (25 d) für zylindrische HR, in welchen die dielektrische Flüssigkeit bis zur kritischen Höhe h_g eingebracht wird, spezialisieren und die Dämpfung d_2 als Funktion der relativen Halbwertsbreite der VRK darstellen.

5. Das h_g -Verfahren und die $\operatorname{tg} \delta$ -Bestimmung

Als Meßhohlraum wird bei dem h_g -Verfahren vor allem an einen Kreiszylinder gedacht, welcher aus technischen Gründen am geeignetsten sein dürfte. Doch sind auch andere Querschnittsformen, wie Rechteck, Ellipse usw. nicht ausgeschlossen, so daß wir, um alle Fälle zu erfassen, als Querschnittsform eine beliebige stückweis glatte Berandungskurve C annehmen wollen, welche in einem krummlinigen orthogonalen Koordinatensystem (x_2, x_3) mit dem Bogenelementen $ds^2 = e_2^2 dx_2^2 + e_3^2 dx_3^2$ eingebettet sein möge und durch die Gleichung $x_2 = \text{konst.}$ bestimmt ist. Aus der Eigenwertgleichung des allgemeinen zylindrischen HR (s. [4])

$$\epsilon \gamma_1 \operatorname{tg} \gamma_1 (h - l) = \gamma_2 \operatorname{tg} \gamma_2 h \quad (26 \text{ a})$$

mit

$$\gamma_1 = \sqrt{k_0^2 - \beta^2}, \quad \gamma_2 = \sqrt{\epsilon k_0^2 - \beta^2}, \quad k_0^2 = \omega_0^2 \epsilon_0 \mu_0$$

wobei β ein Eigenwert der ebenen Wellengleichung

$$\left. \begin{aligned} \Delta^* S + \beta^2 S &= 0 \\ \text{mit } S &= 0 \text{ längs } C \end{aligned} \right\} \quad (26 \text{ c})$$

bedeutet, erhält man wie früher, für $\gamma_1 = 0$ die Bedingungsgleichung der kritischen Höhe. Daraus findet man:

$$h_g = \frac{n\pi}{\sqrt{\epsilon - 1} \cdot \beta_{0,1}}.$$

Wir werden im folgenden $n = 1$ setzen und unter $\beta_{0,1}$ den kleinsten Eigenwert von Gl. (26) verstehen. Hat die eingebrachte Flüssigkeit die Höhe h_g im Zylinder erreicht, so wird die dazugehörige Resonanzfrequenz ω gleich der Resonanzfrequenz $\omega_0 = \frac{\beta_{0,1}}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$ des leeren in der

Grundschwingung angeregten HR. Aus diesem Verhalten, welches sofort aus den Gln. (26 a), (26 b) und Gl. (27) folgt, ergibt sich dann die am Ende von Abschnitt 3 beschriebene Meßmethode.

Für die Feldgrößen $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{H}\}$ im Raum 1 (ohne Dielektrikum) und im Raum 2 (Flüssigkeit) findet man (s. [4]):

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}^{(1)} & \left\{ \begin{aligned} \epsilon_0 E_1^{(1)} &= \beta_{0,1}^2 S(x_2) \\ \epsilon_0 E_2^{(1)} &= 0 \\ \epsilon_0 E_3^{(1)} &= 0 \end{aligned} \right. \\ \mathfrak{E}^{(2)} & \left\{ \begin{aligned} \epsilon_0 E_1^{(2)} &= -\frac{\beta_{0,1}^2}{\epsilon} S(x_2) \cos \frac{n\pi}{h_g} x_1 \\ \epsilon_0 E_2^{(2)} &= \frac{n\pi}{\epsilon e_2 h_g} \frac{\partial S(x_2)}{\partial x_2} \sin \frac{n\pi}{h_g} x_1 \\ \epsilon_0 E_3^{(2)} &= 0 \end{aligned} \right. \\ \mathfrak{H}^1 & \left\{ \begin{aligned} H_1^{(1)} &= 0 \\ H_2^{(1)} &= 0 \\ H_3^{(1)} &= -\frac{j \omega_0}{e_2} \frac{\partial S(x_2)}{\partial x_2} \end{aligned} \right. \\ \mathfrak{H}^2 & \left\{ \begin{aligned} H_1^{(2)} &= 0 \\ H_2^{(2)} &= 0 \\ H_3^{(2)} &= \frac{j \omega_0}{e_2} \frac{\partial S(x_2)}{\partial x_2} \cos \frac{n\pi}{h_g} x_1 \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

In dieser Darstellung fallen die $x_2 = \text{konst.}$ -Linien mit den magnetischen Feldlinien zusammen. Aus Gl. (28 a) und (28 b) ist ersichtlich, daß oberhalb der Flüssigkeit sich der Feldzustand der Grundschwingung eingestellt hat, während in der Flüssigkeit die erste Oberschwingung eines Zylinders der Höhe h_g angeregt ist²¹.

²¹ Beide Schwingungszustände besitzen natürlich die gleiche Frequenz und genügen an der dielektrischen Trennschichte den Stetigkeitsbedingungen für \mathfrak{E}_t und \mathfrak{H}_t .

Mittels Gl. (28 a) und Gl. (28 b) hat man nun B gemäß Gl. (26) zu berechnen. Die Deformation des HR besteht in einer Verschiebung der Bodenplatte P_2 und der oberen Abschlußplatte P_1 um die Strecke z ($z/l \ll 1$). Wir bemerken, daß die Verschiebung von P_1 auf die Resonanzkurve ohne Einfluß ist, da der zugehörige B -Term verschwindet. Es bleibt also nur die Verschiebung von P_2 zu berücksichtigen. Man erhält zunächst für B :

$$B = \varepsilon \varepsilon_0 \int_0^z dx_1 \left\{ \cos^2 \frac{n\pi}{h_g} x_1 \cdot \int_F \frac{\beta_{0,1}^4}{(\varepsilon \varepsilon_0)^2} S^2(x_2) e_2 e_3 dx_2 dx_3 + \sin^2 \frac{n\pi}{h_g} x_1 \cdot \int_F \frac{n^2 \pi^2}{(\varepsilon \varepsilon_0)^2 h_g^2} \left(\frac{\partial S(x_2)}{\partial x_2} \right)^2 \frac{e_3}{e_2} dx_2 dx_3 \right\} - \mu_0 \int_0^z dx_1 \cos^2 \frac{n\pi}{h_g} x_1 \cdot \int_F \omega_0^2 \left(\frac{\partial S(x_2)}{\partial x_2} \right)^2 \frac{e_3}{e_2} dx_2 dx_3 \quad (29)$$

Berücksichtigt man in Gl. (29) $z/l \ll 1$, so vereinfacht sich B zu:

$$B = Z \left\{ \int_F \frac{\beta_{0,1}^4}{\varepsilon \varepsilon_0} S^2(x_2) e_2 e_3 dx_2 dx_3 - \mu_0 \omega_0^2 \int_F \left(\frac{\partial S(x_2)}{\partial x_2} \right)^2 \frac{e_3}{e_2} dx_2 dx_3 \right\}$$

Wegen der Gleichheit der mittleren elektrischen und magnetischen Energie, welche in jedem abgeschlossenen HR besteht, findet man schließlich

$$B = \frac{z}{l} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} W_0 \quad \text{mit} \quad W_0 = l \int_F \frac{\beta_{0,1}^4}{\varepsilon_0} S^2(x_2) e_2 e_3 dx_2 dx_3 \quad (30 \text{ a})$$

W_0 bedeutet dabei den Energieinhalt des leeren, in der Grundschiwingung angeregten HR. Wir führen noch in Gl. (30) an Stelle von W_0 die Energie W des die Probe enthaltenden Hohlraumes ein, wobei wir von der in [4] abgeleiteten Beziehung

$$W = \left(1 - \frac{h_g}{2l} \right) W_0$$

Gebrauch machen. Es ist:

$$B = \frac{z}{l} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{1 - h_g/2l} \cdot W \quad \text{mit} \quad W = \left(1 - \frac{h_g}{2l} \right) l \cdot \int_F \frac{\beta_{0,1}^4}{\varepsilon_0} S^2(x_2) e_2 e_3 dx_2 dx_3 \quad (30 \text{ b})$$

Ganz allgemein findet man aus Gl. (25 a) für d_2 :

$$d_2 = \frac{\Delta \omega}{\omega_0} = \frac{V_R + \Omega(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2)}{\omega_0 W} \quad (31 \text{ a})$$

Ebenso ergibt sich aus Gl. (25 b), wenn Gl. (30 b) eingeführt wird, die Halbwertsbreite $d_2^* = \frac{\Delta z}{l}$ der Verstimmungsresonanzkurve (die VRK ist hier als Funktion des Richtstromes von der Verschiebung z definiert):

$$d_2^* = \frac{\Delta z}{l} = \frac{2(V_R + \Omega(\varphi_1 + \hat{\varphi}_2))}{\varepsilon - 1} \frac{\omega_0}{\varepsilon - h_g/2l} \cdot W \quad (31 \text{ b})$$

Der Vergleich von Gl. (31 a) und Gl. (31 b) liefert

$$\boxed{d_2 = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon} \cdot \frac{1}{1 - h_g/2l} \cdot d_2^*} \quad (32)$$

Der angegebene Zusammenhang zwischen der Dämpfung d_2 und der Halbwertsbreite der VRK d^* gilt, im Sinne seiner Herleitung für jeden beliebigen zylindrischen Hohlraumresonator, in welchem sich eine zylindrische Platte (Flüssigkeit) mit kritischer Höhe h_g befindet. Wie schon bemerkt, kann man auch Gl. (32) von Gl. (25 b) ausgehend ableiten. Um das Integral

$$C = \int_R \delta \mathbf{e}(\bar{\mathbf{E}}, \mathbf{E}_0^*) d\tau = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 \int_{h_g}^{h_g+z} dz \int_F (\bar{\mathbf{E}}, \mathbf{E}_0^*) d\mathbf{f}$$

auszuwerten, ist $\bar{\mathbf{E}}$ aus Gl. (25 d') und Gl. (28 b) zu ermitteln. Wir finden:

$$\bar{\mathbf{E}} = \mathbf{e}_1 E_1^{(2)} \Big|_{x_1 = h_g} = \frac{\beta_{0,1}^2}{\varepsilon \varepsilon_0} S(x_2) \cdot \mathbf{e}_1 \quad (\mathbf{e}_1 = \begin{array}{l} \text{Einheitsvektor in Richtung} \\ \text{der Zylinderachse} \end{array})$$

Wegen

$$\mathbf{E}_0^* = \mathbf{e}_1 E_1^{(1)} = \frac{\beta_{0,1}^2}{\varepsilon_0} S(x_2) \mathbf{e}_1$$

erhält man für C , wenn noch

$$W_0 = l \int_F \frac{\beta_{0,1}^4}{\varepsilon_0} S^2(x_2) e_2 e_3 dx_2 dx_3$$

eingeführt wird:

$$C = z \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon \varepsilon_0} \beta_{0,1}^4 \int_F S^2(x_2) e_2 e_3 dx_2 dx_3 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{W_0}{l} \cdot z \quad (33)$$

Ein Vergleich von Gl. (33) mit Gl. (30 a) zeigt ihre Identität; es ist also $-C = B$, was zu beweisen war.

Für die Meßpraxis ist Gl. (32), welche die Schärfe der Resonanz bei Erreichung der kritischen Höhe, ausgedrückt durch d_2 (bzw. durch den

$\operatorname{tg} \delta$ der Probe) wiedergibt, von besonderer Bedeutung. Wir haben in Abb. (5) $d^*/d = v$ als Funktion von ε , mit $\rho = \lambda_0/2l$ (λ_0 = Wellenlänge des Meßsenders in Luft) als Parameter wiedergegeben. Der Meßhohlraum ist hier als Kreiszylinder vorausgesetzt. Es ist demnach

$$\beta_{0,1} = \frac{J_{0,1}}{R} \text{ und } \lambda_0 = \frac{2\pi}{J_{0,1}} \cdot R. \quad \text{Gl. (32) kann man dann in der Form:}$$

$$v = \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \left(2 - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon - 1}} \cdot \rho \right) \quad (34)$$

schreiben.

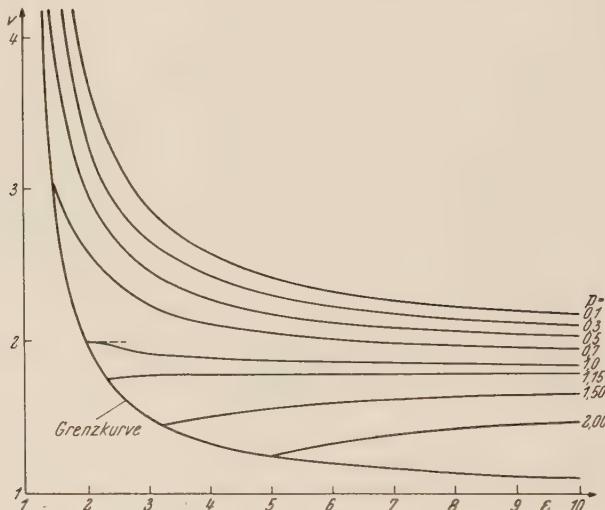


Abb. 5. Das Verhältnis $\frac{d_2^*}{d_2} = \frac{\Delta Z}{l} \cdot \frac{\Delta \omega}{\omega_0}$ als Funktion von ε und $\rho = \frac{\lambda_0}{2l}$ als Parameter. Daraus ist der Zusammenhang zwischen HR-Dämpfung und der Halbwertsbreite VRK graphisch ersichtlich

Die in der Abb. 5 eingezeichnete Grenzkurve trennt das physikalisch nicht realisierbare Gebiet $h_g(\varepsilon) > l$ von $h_g(\varepsilon) < l$. Die Grenzkurve, die aus der Bedingung $h_g(\varepsilon) = l$ oder $\varepsilon - 1 = \rho^2$ folgt, ergibt sich dann aus Gl. (34) zu

$$v_g = \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \quad (34 \text{ a})$$

Von jedem Punkte der Grenzkurve ausgehend, wobei $v_g = d^*/d_2$ mit Ausnahme von kleinen ε -Werten beschränkt bleibt, strebt das Verhältnis der beiden relativen Dämpfungen bei konstantem ρ dem Grenzwert 2 zu, welcher für $\varepsilon \rightarrow \infty$ erreicht wird.

Um den Verlustwinkel der Probe zu bestimmen, hat man aus dem experimentell aufgefundenen Wert d_2^* mittels Gl. (32) d_2 zu berechnen und in die Formel Gl. (18) einzusetzen, wobei die Dämpfung d_1 des

leeren HR bekannt sein muß. Man kann d_1 als Apparaturkonstante ansehen und nach einmal durchgeföhrter d_1 -Bestimmung den betreffenden Zahlenwert in Gl. (18) einsetzen²². Für genaue $\tan \delta$ -Bestimmungen wird es aber notwendig sein, zu d_2 jeweils d_1 neu zu bestimmen, was, wenn man von einer direkten Messung mittels der Resonanzkurve absieht, wieder mit Hilfe von Gl. (25 d) geschehen kann. Für

$$C = \int_{\vec{R}} \delta \epsilon \bar{\mathfrak{E}} \mathfrak{E}^* d\tau$$

findet man hier, wenn man beachtet, daß jetzt die Feldgrößen durch

$$\mathfrak{E}^* = \frac{\beta_{0,1}^2}{\varepsilon_0} S(x_2) \mathfrak{e}_z, \quad \bar{\mathfrak{E}} = \frac{\beta_{0,1}^2}{\varepsilon \varepsilon_0} S(x_2) \mathfrak{e}_z$$

gegeben sind:

$$C = z \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \cdot \frac{\beta_{0,1}^4}{\varepsilon_0} \int_F S^2(x_2) e_2 e_3 dx_2 dx_3 = z \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{W_0}{l}.$$

Daraus erhält man, eine zu Gl. (32) analoge Beziehung²³:

$$d_1 = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon} \cdot d_1^* \quad \text{oder}$$

$$v = \frac{2\varepsilon}{\varepsilon - 1}$$

§ 6. Einige Angaben über die Meßgenauigkeit bei Bestimmung der Molpolarisation für unendliche Verdünnung

Wir gehen von Gl. (3) aus und schreiben diese in der Form:

$$\bar{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{\bar{M}}{\bar{\varrho}} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \bar{V} = \frac{4\pi}{3} L (f_1 \hat{\alpha}^{(1)} + f_2 \hat{\alpha}^{(2)}) \quad (35)$$

²² Zur Kontrolle ist der gefundene d_1 -Wert mit dem theoretischen Werte

$$d_1 = \frac{\Omega \varphi_1}{\omega_0 W_0} = \Omega \left\{ \frac{l p_1}{\omega_0 W_0} + \frac{2}{\mu_0 \omega_0 l} \right\}$$

mit

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1 = \omega_0^2 \left(\frac{\partial S}{\partial x_2} \right)_{x_2=x_2^{(0)}} \cdot \int_{x_3=0}^{x_3=x_3^{(0)}} \frac{e_3}{e_2^2} dx_3 \\ W_0 = \frac{\beta_{0,1}^4}{\varepsilon_0} \int_F S^2(x_2) e_2 e_3 dx_2 dx_3 \end{array} \right.$$

zu vergleichen.

²³ Die d_1 -Bestimmung kann auch zweckmäßiger durch Einführen eines dünnen dielektrischen oder metallischen Stabes erfolgen. Mittels Gl. (25 b) oder (25 d) erhält man daraus ebenfalls d_1 .

Die überstrichenen Größen, wie \overline{P} (Molpolarisation), \overline{M} (Molvolumen) usw. beziehen sich auf das Gemisch. In Gl. (35) bedeuten:

$$\hat{\alpha}^{(1)} = \alpha_0^{(1)}, \quad \hat{\alpha}^{(2)} = \alpha_0^{(2)} + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\mu_{\nu}^2}{3kT} \frac{1}{1+j\omega\tau_{\nu}} = \alpha_0^{(2)} + \tilde{\mu}$$

Für das mittlere Moment $\hat{\mu} = F \cdot e^{j\omega t} \tilde{\mu}$ (bezogen auf die Richtung des inneren Feldes \mathfrak{F}) ergibt sich z. B. im Falle einer aus starren dreiachsigem Molekülen bestehenden Flüssigkeit²⁴:

$$\hat{\mu} = \frac{F e^{j\omega t}}{3kT} \left\{ \frac{\mu_A^2}{1+j\omega\tau_1} + \frac{\mu_B^2}{1+j\omega\tau_2} + \frac{\mu_C^2}{1+j\omega\tau_3} \right\} \quad (36 \text{ a})$$

μ_A, μ_B, μ_C sind dabei die Komponenten des körperfesten Dipolmomentes bezogen auf die Hauptreibungsachsen des Moleküls. Die Relaxationszeiten τ_1, τ_2, τ_3 hängen mit den Hauptreibungsmomenten ϱ_i mittels den Beziehungen

$$\tau_i = \frac{1}{kT \left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_{i+1}} \right)} \quad (36 \text{ b})$$

zusammen. Nimmt man ellipsoidförmige Moleküle an, so kann man aus den ϱ_i die Achsen des Ellipsoides errechnen²⁵. Eine zu Gl. (36) analoge Formel gilt für das mittlere Moment einer rotationssymmetrischen Molekül mit eingebauter Drehgruppe²⁶, welche im Anhang 2 abgeleitet wird.

Gl. (35) ist zur praktischen Bestimmung der gesamten Molpolarisation der zu messenden Substanz $P_s = \frac{4\pi}{3} L \hat{\alpha}^{(2)}$ nicht unmittelbar geeignet, welche im Zuge der „Verdünnungsmethode“ aus einer limes-Beziehung mit $f_2 \rightarrow 0$ gewonnen werden soll. Man erhält durch passende Umformungen von Gl. (35) und mit Benutzung der GIBBS-DUHEMSCHEN Differentialgleichung die folgende gut brauchbare Formel:

$$P_s = P_L \left\{ \frac{3}{(\varepsilon_L - 1)(\varepsilon_L + 2)} \left(\frac{d\bar{\varepsilon}}{df_S} \right)_0 + \frac{1}{\varrho_L} \left(\frac{d\bar{\varrho}}{df_S} \right)_0 + \frac{M_S}{M_L} \right\} \quad (37)$$

Der Index S bezieht sich auf die polare Substanz, während L zur Kennzeichnung von Zustandsgrößen des Lösungsmittels dient.

²⁴ Die angeführte Formel wurde erstmalig von PERRIN, J. Phys. Rad. **5**, 497 (1934) abgeleitet. Bezüglich einer einfacheren Ableitung, welche auf BUDO und DEBYE zurückgeht vgl. Anhang 1.

²⁵ Siehe PERRIN l. c.

²⁶ Die Berechnung des mittleren Momentes einer rotationssymmetrischen Molekül mit Drehgruppe stammt von BUDO, Phys. Zs. **39**, 706 (1938). Die hier durchgeführte Ableitung geht wie bei BUDO auf DEBYE zurück und unterscheidet sich nur in formaler Hinsicht.

Wir wollen Gl. (37) zur Bestimmung der Meßgenauigkeit nach der h_g -Methode zugrunde legen und wählen als Beispiel das System Naphthalin-Benzol. In einem Konzentrationsbereich von $f_s = 0,200$ bis $0,0134$ ist die Abhängigkeit der DK vom Molenbruch praktisch linear. Setzt man einen Fehler in ϵ von $3 \cdot 10^{-4}$ ²⁷ und für die Konzentration eine Genauigkeit von 10^{-5} ²⁸ in Rechnung, so hat man bei acht gleich verteilten Meßpunkten für die Grenzsteigung $(d\bar{\epsilon}/df_s)_0$ eine mittlere Schwankung von $1,9 \cdot 10^{-3}$. Für $(d\bar{\rho}/df_s)_0$ liefert eine analoge Rechnung eine mittlere Schwankung von $6,2 \cdot 10^{-4}$, wenn man den Fehler der Dichtebestimmung mit 10^{-4} ansetzt. Führt man diese Werte in Gl. (37) ein, so gibt dann die Fehlerfortpflanzung für die Polarisation der gelösten Substanz einen mittleren Fehler von etwa 1% .

Ob eine Genauigkeit von einem Promill für die Bestimmung des Ultrarotgliedes P_{UR} , bzw. zur Aufnahme des Relaxationsbereiches ausreicht, hängt von der jeweils verwendeten polaren Substanz ab. Im Mittel beträgt P_{UR} ungefähr 5 cm^3 oder grob geschätzt 10% der Elektronenpolarisation. Das heißt also, 1% Genauigkeit in der Bestimmung der Gesamtpolarisation (Fehler der DK $\sim 10^{-4}$) würde im Durchschnitt für eine Bestimmung des Ultrarotgliedes auf ungefähr 1% ausreichen.

§ 6. Anhang I: Das mittlere Dipolmoment einer dreiachsigen starren Moleköl

Zur Berechnung des mittleren elektrischen Momentes eines asymmetrischen Moleküls, welches sich in einer von einem hochfrequenten Wechselfelde durchsetzten Flüssigkeit befindet, ist es notwendig, die Verteilungsfunktion zu kennen, welche in diesem Falle von der gewöhnlichen stationären MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung abweicht. Die Verteilungsfunktion f hängt außer von der Zeit, von der durch drei geeignete Parameter $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ bestimmten Lage der Moleköl in bezug auf ein raumfestes Koordinatensystem ab. Durch die α_i sei ein Raum R_α bestimmt, dessen Metrik entsprechend der Wahl der α_i festzulegen ist. Das n -Dupel $\{\alpha_i\}$ bestimmt dann einen Punkt (α -Punkt) in R_α . Zur Ableitung der partiellen Differentialgleichung, welcher f zu genügen hat, hat man im Volumselement dV des Raumes R_α die zeitliche Änderung der in dV gelegenen α -Punkte mit ihren „Bewegungsmechanismen“, gegeben durch die BROWNSCHE Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle und die gleichrichtende Kraft des inneren Wechselfeldes, in Evidenz zu setzen. Wir bezeichnen die entsprechenden Anteile mit A_1 und A_2 .

²⁷ Dieser Wert ist aus Gl. (32), wenn der Verlustwinkel von Benzol mit etwa $\operatorname{tg} \delta = 4 \cdot 10^{-4}$ angenommen wird, größenordnungsmäßig zu erwarten. Experimentell wurde die DK von Benzol von F. REDER und E. HAFNER, APA, V, 1951/2, mit einem der h_g -Methode verwandten Verfahren mittels einer konzentrischen Leitung gemessen, wobei sich ein Meßfehler bezüglich ϵ in der angegebenen Größenordnung ergab.

²⁸ H. KOREN, Dissertation Univ. Graz 1950.

Die Bestimmung von Δ_1 , also den Anteil der BROWNSchen Bewegung, erfolgt bei PERRIN und BUDO auf prinzipiell verschiedener Weise.

PERRIN legt der Berechnung ein lokales orthogonales Koordinatensystem zugrunde, welches von den infinitesimalen Drehwinkeln $\delta\alpha_i$ ($i = 1, 2, 3$) um die orthogonalen Achsen eines körperfesten Systemes gebildet wird, die mit den Hauptachsen des Reibungsmomententensors zusammenfallen. In diesem Systeme wird die BROWNSche Bewegung von P betrachtet, wobei ein „Vektor des Diffusionsflusses“ mit den Komponenten

$$d_i = c_i \cdot \frac{\partial f}{\partial \alpha_i} \quad (1 \text{ a})$$

definiert wird. Die Diffusionskonstanten c_i werden entsprechend der EINSTEINSchen Beziehung proportional dem mittleren Verschiebungsquadrat $\Delta \bar{x}_i^2$ angesetzt und ergeben sich zu

$$c_i = \frac{1}{4} \frac{k T}{\varrho_i}, \quad \varrho_i = i\text{-tes Reibungsmoment}$$

Der Übergang vom lokalen System $\delta\alpha_i$ zu den beliebigen Koordinaten x_i ($i = 1 \dots n$) erfolgt durch eine lineare Transformation und ergibt an Stelle von Gl. (1 a) in kovarianter Schreibweise:

$$d^i = c^{i,j} \frac{\partial f}{\partial x_j} \quad (1 \text{ b})$$

Dabei bedeuten die $c^{i,j}$ die Komponenten eines zweistufigen Tensors, dessen Diagonalform in Gl. (1 a) auftritt. Während die $\delta\alpha_i$ nur in der Umgebung erster Ordnung eines α -Punktes definiert sind, sollen die x_i keiner Beschränkung unterworfen sein. PERRIN zeigt, daß man den Raum R_α als Umgebung erster Ordnung der Oberfläche einer vierdimensionalen Hyperkugel ansehen kann, welche die x_i als beliebige Oberflächenkoordinaten besitzt²⁹. Für die zeitliche Änderung von f , welche nur durch die BROWNSche Bewegung erfolgt, findet man dann mittels Gl. (1 b) eine Diffusionsgleichung

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_1 = - \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x_i} [\sqrt{g} d^i] = \Delta_1 \quad (1 \text{ c})$$

als Ausdruck der Erhaltung der Punkteanzahl P_α in einem Volumselement. Der Tensor $c^{i,j}$ charakterisiert dabei eine anisotrope BROWNSche Bewegung auf der Oberfläche der Hyperkugel.

Die entsprechende Ableitung von Δ_1 erfolgt bei BUDO in enger Anlehnung an das Vorgehen von DEBYE, welchem wir uns hier auch an-

²⁹ Dies geschieht mit Hilfe der homogenen Parameterdarstellung (u_i) der Kugeldrehungen von D'OLINDE und RODRIQUES, durch welche ein linearer Zusammenhang zwischen den du_i und den $\delta\alpha_i$ hergestellt wird. Andererseits findet man mittels den Gleichungen $u_i = f_i(x_1 \dots x_3)$ einen linearen Zusammenhang zwischen den du_i und den dx_i , so daß damit auch die linearen Transformationsgleichungen zwischen den $\delta\alpha_i$ und dx_i gegeben sind.

schließen wollen. Wir wählen mit BUDO zur Lagebestimmung der Molekel als geeignete Parameter die in Abb. 6 angegebenen Größen ϑ, ψ, φ , die im wesentlichen mit den EULERSchen Winkeln zusammenfallen. ϑ ist der Winkel, den die feste Richtung des inneren Feldes \mathfrak{F}

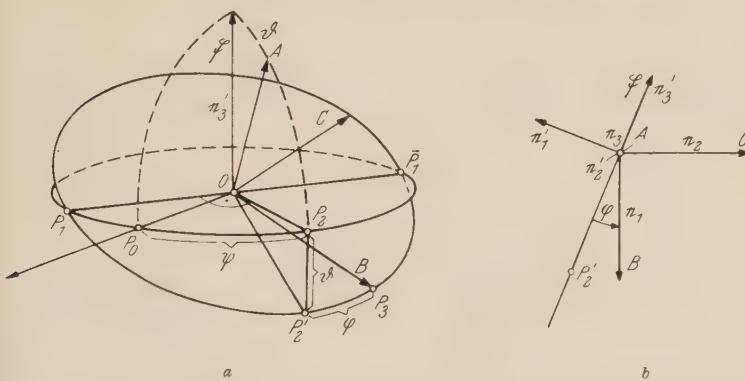


Abb. 6. a) Die Lage der Molekel wird durch die Winkel ϑ, ψ, φ in bezug auf ein raumfestes System bestimmt. Es bedeuten: ϑ der Winkel zwischen \mathfrak{F} und der Hauptreibungsachse A , ψ der Winkel zwischen einer raumfesten Richtung OP_0 und OP_2 (orthogonale Projektion von A auf die raumfeste Ebene senkrecht zu \mathfrak{F}), φ der Winkel zwischen der Ebene (OP_2, A) und (B, A) . b) Lage der Vektoren e_1', e_2', e_3' relativ zu den Achsen A, B, C . Die infinitesimalen Drehungen um e_i' sind mit den infinitesimalen der EULERSchen Winkeln identisch

mit der z -Achse des mit der Molekel fest verbundenen orthogonalen Koordinatensystems (e_A, e_B, e_C) bildet. Die Vektoren e_A, e_B, e_C sollen mit den Hauptachsen des symmetrischen Tensors der Reibungsmomente zusammenfallen. Das eingravierte körperfeste elektrische Moment $\vec{\mu}$ hat im bezug auf die gewählten Grundvektoren die Komponenten μ_A, μ_B, μ_C . Die Verteilungsfunktion f sei als Dichte der Vektorspitzen von e_A im Flächenelement $df = \sin \vartheta d\vartheta d\psi$ definiert, wenn gleichzeitig die Vektorspitze von e_B in Streifen $(\varphi, \varphi + d\varphi)$ gelegen ist. Es bedeutet also $f \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi$ die Anzahl der P_α -Punkte im Volumelement $dV = \sin \vartheta d\vartheta d\psi d\varphi$. Wir verstehen ferner unter $\omega(\vartheta, \varphi, \psi; \vartheta', \varphi', \psi')$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein in dV' gelegener P_α -Punkt infolge der BROWNSchen Bewegung in der Zeit δt nach dV gelangt³⁰. Dann ist $\omega dV dV'$ die Wahrscheinlichkeit, daß alle Punkte von dV' sich nach der Zeit δt in dV befinden, wenn in dV' die Dichte Eins angenommen wurde. Es gilt offenbar:

$$\Delta_1 = -f dV + \int_{V'} \omega dV' f' dV' = \left\{ -f + \int_{V'} \omega f' dV' \right\} dV \quad (2a)$$

Ferner liefert die TAYLORSche Entwicklung von f' nach den als klein vorausgesetzten Argumenten

$$\Delta_\vartheta = \vartheta' - \vartheta, \quad \Delta_\varphi = \varphi' - \varphi$$

³⁰ δt soll eine sehr kleine aber endliche Zeit (also nicht etwa das Zeitdifferential dt) bedeuten, in welcher die P_α -Punkte das Volumselement ΔV verlassen haben.

wobei Glieder bis zur zweiten Ordnung berücksichtigt werden³¹:

$$f' = f(\vartheta, \varphi, t) + \Delta_\vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \Delta_\varphi \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \frac{1}{2} \Delta_\vartheta^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{2} \Delta_\varphi^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \Delta_\varphi \Delta_\vartheta \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi \partial \vartheta} \quad (2 \text{ b})$$

Dabei wurde beachtet, daß f von ψ aus Symmetriegründen nicht abhängen kann. Durch Einsetzen von Gl. (2 b) in Gl. (2 a) findet man unmittelbar den Ausdruck für Δ_1

$$\lim_{V' \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \cdot \Delta_1 = \overline{\Delta_\vartheta} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \overline{\Delta_\varphi} \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \frac{1}{2} \overline{\Delta_\vartheta^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{2} \overline{\Delta_\varphi^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \overline{\Delta_\varphi \Delta_\vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi \partial \vartheta} \quad (3)$$

Die Koeffizienten der Ableitungen von f sind durch die Integrale

$$\overline{\Delta_\varphi} = \int_{V'} \Delta_\varphi \omega \, dV' \quad \text{usw.} \quad \overline{\Delta_\varphi^2} = \int_{V'} \Delta_\varphi^2 \omega \, dV' \quad \text{usw.} \quad (3 \text{ a})$$

gegeben und im allgemeinen noch von Funktionen von φ, ϑ . Während im entsprechenden Ausdruck Gl. (1 c) keine unbekannten Faktoren auftreten, sind hier die Größen Gl. (3 a) noch zu bestimmen. Dies geschieht, nachdem Δ_2 gefunden ist, nachträglich aus:

$$dV \cdot \delta t \frac{\partial f}{\partial t} = \Delta_1 + \Delta_2 \quad (4)$$

Setzt man $\partial f / \partial t \equiv 0$, so muß f in die stationäre GAUSSsche Verteilung $f = C \cdot e^{-E/kT}$ übergehen und der Gleichung $\Delta_1 + \Delta_2 = 0$ genügen. Daraus findet man durch Koeffizientenvergleich die unbekannten Funktionen Gl. (3 a)³². Für das Folgende ist übrigens die explizite Berechnung der Koeffizienten nicht notwendig, vielmehr kommt es nur auf die Kenntnis bestimmter Linearformen der $\overline{\Delta_\varphi}, \overline{\Delta_\vartheta}$ usw. an, die sich aus dem Koeffizientenvergleich unmittelbar darbieten.

Wir kommen nun zur Berechnung von Δ_2 . In der Zeit δt wird die Molekel auch eine „geordnete“ Bewegung durch den Einfluß des hochfrequenten Wechselfeldes $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_0 e^{i\omega t}$ ausführen. Bezeichnet man mit $\delta\vartheta, \delta\psi, \delta\varphi$ die Winkeländerungen, welche den kleinen Drehwinkeln

³¹ Man hat in (2 b) die quadratischen Glieder mitzunehmen, da die quadratischen Mittelwerte von $\Delta_\vartheta, \Delta_\varphi$, gemäß Gl. (3 a) die gleiche Größenordnung wie $\overline{\Delta_\vartheta}, \overline{\Delta_\varphi}$ besitzen. Siehe diesbezüglich Fußnote 34, S. 183.

³² Die Integrale Gl. (3 a) könnten durch Reihenentwicklung von ω nach ϑ', φ' noch weiter ausgeführt werden, so daß dann nur mehr unbekannte konstante Koeffizienten in Gl. (4) auftreten (DEBYE). Doch ist es nach dem Vorgehen von BUDO hier praktischer direkt die Funktionen $\overline{\Delta_\varphi}$ usw. zu bestimmen. Im Falle einer starren Molekel oder einer axialsymmetrischen Molekel mit eingebauter Drehgruppe erübrigt sich auch die Koeffizientenberechnung und es genügt, wie noch näher ausgeführt wird, die Kenntnis bestimmter Linearformen der $\overline{\Delta_\varphi}, \overline{\Delta_\vartheta}$ usw.

um die Hauptachsen des Reibungsmomenttensors $\delta\alpha_1, \delta\alpha_2, \delta\alpha_3$ zugeordnet sind, so ist A_2 durch den nachstehenden Divergenzausdruck gegeben, der sich als unmittelbare Folge des GAUSSSEN Satzes im R_α -Raume ergibt:

$$\lim_{AV \rightarrow 0} \frac{1}{AV} A_2 = - \frac{1}{\sin \vartheta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta f \delta\vartheta) + \frac{\partial}{\partial \psi} (f \delta\psi) + \frac{\partial}{\partial \varphi} (\sin \vartheta f \delta\varphi) \right\} \quad (5)$$

Die weitere Aufgabe besteht in der Berechnung von $\delta\vartheta, \delta\psi, \delta\varphi$ als Funktionen von ϑ, ψ, φ . Der gewünschte Zusammenhang wird durch die Gleichung

$$\mathfrak{M} = [\vec{\mu}, \vec{\mathfrak{F}}] = (\varrho_{i,k}) \cdot \frac{\delta \vec{\alpha}}{\delta t}; \quad (\varrho_{i,k}) = \text{Reibungsmomenten-Tensor} \quad (6)$$

vermittelt, welche eine gleichförmige Drehung des Moleküls um die momentane Drehachse beschreibt, wenn das beschleunigende äußere Moment gerade durch die Flüssigkeitsreibung kompensiert wird.

Dazu kommen noch die kinematischen Beziehungen³³:

$$\left. \begin{aligned} \delta\alpha_1 &= \delta\vartheta \cdot \sin \varphi - \delta\psi \cdot \sin \vartheta \cos \varphi \\ \delta\alpha_2 &= \delta\vartheta \cdot \cos \varphi + \delta\psi \cdot \sin \vartheta \sin \varphi \\ \delta\alpha_3 &= \delta\psi \cdot \cos \vartheta + \delta\varphi \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Wir beziehen Gl. (6) auf das Hauptachsensystem e_1, e_2, e_3 von $(\varrho_{i,k})$ und zerlegen in Komponenten. Man erhält:

$$\left. \begin{aligned} \varrho_1 \frac{\delta\alpha_1}{\delta t} &= \mu_A F_C - \mu_C F_A \\ \varrho_2 \frac{\delta\alpha_2}{\delta t} &= \mu_B F_A - \mu_A F_B \\ \varrho_3 \frac{\delta\alpha_3}{\delta t} &= \mu_C F_B - \mu_B F_C \end{aligned} \right\} \quad (6 \text{ a})$$

³³ Die Gln. (7) werden am einfachsten abgeleitet, wenn beachtet wird, daß die $\delta\alpha_i$ das Transformationsverhalten von Vektorkomponenten besitzen. Wählt man ein Koordinatensystem mit den Grundvektoren

$$e_2' = e_3, \quad e_3' = \frac{\vec{\mathfrak{F}}}{F} \quad \text{mit} \quad e_1' = \frac{[e_2' e_3']}{|[e_2' e_3']|}$$

so gilt offenbar in diesem System

$$\delta\alpha_1' = -\delta\vartheta, \quad \delta\alpha_2' = \delta\varphi, \quad \delta\alpha_3' = \delta\psi$$

Daher ist: $\sum_{i=1}^3 \delta\alpha_i e_i = -e_1' \delta\vartheta + e_2' \delta\varphi + e_3' \delta\psi$

Daraus findet man wegen (s. Abb. 6 b)

$$(e_1, e_1') = -\sin \varphi, \quad (e_2, e_1') = -\cos \varphi, \quad (e_3, e_1') = 0$$

$$(e_1, e_2') = 0, \quad (e_2, e_2') = 0, \quad (e_3, e_2') = 1$$

$$(e_1, e_3') = -\sin \vartheta \cos \varphi, \quad (e_2, e_3') = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad (e_3, e_3') = \cos \vartheta$$

$$\delta\vartheta = \delta\alpha_1 \sin \varphi + \delta\alpha_2 \cos \varphi; \quad \delta\varphi + \delta\psi \cos \vartheta = \delta\alpha_3;$$

$$\text{das Gleichungssystem} \quad \delta\varphi + \delta\psi = -\delta\alpha_1 \sin \vartheta \cos \varphi + \delta\alpha_2 \sin \vartheta \sin \varphi + \delta\alpha_3 \cos \vartheta$$

aus welchen sich die Gln. (7) unmittelbar ergeben.

Für die Komponenten von $\vec{\mathfrak{F}}$ in bezug auf das Hauptachsensystem findet man:

$$\left. \begin{aligned} F_A &= F \cos \vartheta \\ F_B &= -F \sin \vartheta \cos \varphi \\ F_C &= F \sin \vartheta \sin \varphi \end{aligned} \right\} \quad (6 \text{ b})$$

Wir setzen nunmehr die Gl. (7) in Gl. (6 a) mit Berücksichtigung von Gl. (6 b) ein, und lösen das so erhaltene lineare System nach $\delta\vartheta$, $\delta\varphi$, $\delta\psi$ auf. Wir finden:

$$\left. \begin{aligned} -\delta\vartheta &= \delta t F \left\{ \mu_A \left(\frac{1}{\varrho_1} \sin^2 \varphi + \frac{1}{\varrho_2} \cos^2 \varphi \right) \sin \vartheta + \right. \\ &\quad \left. + \left(\mu_B \frac{\cos \varphi}{\varrho_2} - \mu_C \frac{\sin \varphi}{\varrho_1} \right) \cos \vartheta \right\} \\ -\delta\varphi &= \delta t F \left\{ \mu_A \left(\frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1} \right) \sin \varphi \cos \varphi + \right. \\ &\quad \left. + \left(\mu_B \frac{\sin \varphi}{\varrho_2} + \mu_C \frac{\cos \varphi}{\varrho_1} \right) \operatorname{ctg} \vartheta \right\} \\ -\delta\psi &= \delta t F \cos \vartheta \cos \varphi \left\{ \mu_A \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right) \sin \varphi - \right. \\ &\quad \left. - \mu_B \left(\frac{\operatorname{ctg} \vartheta}{\varrho_2} + \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\varrho_3} \right) \operatorname{tg} \varphi - \mu_C \left(\frac{\operatorname{ctg} \vartheta}{\varrho_1} + \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\varrho_3} \right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Mit Gl. (3), (4), (5) und (8) erhält man die folgende partielle Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \overline{A}_\vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \overline{A}_\varphi \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \frac{1}{2} \overline{A}^2_\vartheta \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{2} \overline{A}^2_\varphi \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \\ &+ \frac{\overline{A}_\vartheta \overline{A}_\varphi}{\delta t} \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta \partial \varphi} + \frac{F}{\sin \vartheta} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[\left\{ \mu_A \left(\frac{1}{\varrho_1} \sin^2 \varphi + \frac{1}{\varrho_2} \cos^2 \varphi \right) \sin \vartheta + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(\mu_B \frac{\cos \varphi}{\varrho_2} - \mu_C \frac{\sin \varphi}{\varrho_1} \right) \cos \vartheta \right\} / \sin \vartheta \right] + F \cos \vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\left\{ \mu_A \left(\frac{1}{\varrho_1} - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{\varrho_2} \right) \sin \varphi - \mu_B \left(\frac{\operatorname{ctg} \vartheta}{\varrho_2} + \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\varrho_3} \right) \operatorname{tg} \varphi - \mu_C \left(\frac{\operatorname{ctg} \vartheta}{\varrho_1} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\varrho_3} \right) \right\} f \cos \varphi \right] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die Bestimmung der unbekannten Koeffizienten der obigen Differentialgleichung geschieht, wie schon erwähnt, mittels der stationären Lösung von Gl. (9). Diese hat die Form:

$$f = A \cdot e^{-\frac{1}{kT} \cdot U} \quad \text{mit} \quad U = -(\vec{\mathfrak{F}}, \vec{\mu}) = (\mu_A \cos \vartheta - \mu_B \sin \vartheta \cos \varphi + \mu_C \sin \vartheta \sin \varphi) \cdot F$$

also:

$$f = A \cdot e^{\frac{F}{kT} \{ \mu_A \cos \vartheta - \mu_B \sin \vartheta \cos \varphi + \mu_C \sin \vartheta \sin \varphi \}} \quad (10)$$

Wir setzen die stationäre Lösung Gl. (10) in Gl. (9) ein und beachten, daß für $\partial f / \partial t \equiv 0$ die Differentialgleichung identisch in

$F\mu_A, F\mu_B, F\mu_C; \quad F^2\mu_A^2, F^2\mu_B^2, F^2\mu_C^2; \quad F^2\mu_A\mu_B, F^2\mu_A\mu_C, F^2\mu_B\mu_C$ befriedigt sein muß. Das liefert neun, in den fünf Unbestimmten

$$\Delta_1 = \frac{\overline{\Delta_\vartheta}}{\delta t}, \quad \Delta_2 = \frac{\overline{\Delta_\varphi}}{\delta t}, \quad \Delta_3 = \frac{1}{2} \frac{\overline{\Delta_\vartheta^2}}{\delta t}, \quad \Delta_4 = \frac{1}{2} \frac{\overline{\Delta_\varphi^2}}{\delta t}, \quad \Delta_5 = \frac{\overline{\Delta_\varphi \Delta_\vartheta}}{\delta t}$$

lineare Gleichungen, welche prinzipiell die Form

$$L_i(\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_5) = -h_i \quad (\text{unter den } h_i \text{ sind die von den } \Delta_j \text{ unabhängigen Glieder zu verstehen}) \quad (11)$$

besitzen. Daraus könnte man die Δ_j explizite berechnen und in Gl. (9) einsetzen³⁴. Wir benötigen jedoch die explizite Kenntnis der Δ_j , nicht,

³⁴ Das Gleichungssystem lautet ausführlich angeschrieben:

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta_1}{kT} \sin \vartheta - \frac{\Delta_3}{kT} \cos \vartheta + 2\alpha_{11} \cos \vartheta + \alpha_{21} \cos 2\varphi \cos \vartheta &= 0 \\ -\frac{\Delta_1}{kT} \cos \vartheta \cos \varphi + \frac{\Delta_2}{kT} \sin \vartheta \sin \varphi + \frac{\Delta_3}{kT} \sin \vartheta \cos \varphi + \frac{\Delta_4}{kT} \sin \vartheta \cos \varphi + \\ + \frac{\Delta_5}{kT} \cos \vartheta \sin \varphi + \frac{1}{\varrho_2} \cos \varphi \frac{\cos 2\vartheta}{\sin \vartheta} - \cos \vartheta \cos \varphi \alpha_{22} &= 0 \\ \frac{\Delta_1}{kT} \cos \vartheta \sin \varphi + \frac{\Delta_2}{kT} \sin \vartheta \cos \varphi - \frac{\Delta_3}{kT} \sin \vartheta \sin \varphi - \frac{\Delta_4}{kT} \sin \vartheta \sin \varphi + \\ + \frac{\Delta_5}{kT} \cos \vartheta \cos \varphi - \frac{1}{\varrho_1} \sin \varphi \frac{\cos 2\vartheta}{\sin \vartheta} + \cos \vartheta \sin \varphi \alpha_{2,3} &= 0 \\ + \frac{\Delta_3}{kT} \sin^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta \alpha_{11} &= 0 \\ \frac{\Delta_3}{kT} \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \frac{\Delta_4}{kT} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi - \frac{\Delta_5}{kT} \frac{\sin 2\vartheta \sin 2\varphi}{4} - \frac{1}{\varrho_2} \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi - \\ - \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \sin^2 \varphi \alpha_{22} &= 0 \\ \frac{\Delta_3}{kT} \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi + \frac{\Delta_4}{kT} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \frac{\Delta_5}{kT} \frac{\sin 2\vartheta \sin 2\varphi}{4} - \frac{1}{\varrho_1} \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi - \\ - \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \cos^2 \varphi \alpha_{2,3} &= 0 \\ \frac{\Delta_3}{kT} \sin 2\vartheta \cos \varphi - \frac{\Delta_5}{kT} \sin^2 \vartheta \sin \varphi - \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \cos \varphi \cdot \left(\frac{1}{\varrho_2} + \alpha_{11} \right) + \\ + \frac{1}{4} \sin 2\vartheta \sin \varphi \sin 2\varphi \alpha_{21} &= 0 \end{aligned}$$

falls Gl. (9) einen Lösungsansatz der Form

$$f(t) = e^{x_A(t) \cos \vartheta - x_B(t) \sin \vartheta \cos \varphi + x_C(t) \sin \vartheta \sin \varphi} \quad (12)$$

erlaubt. Unter der Voraussetzung $\frac{F}{kT} \ll 1$ darf man auch schreiben:

$$f(t) = 1 + x_A(t) \cos \vartheta - x_B(t) \sin \vartheta \cos \varphi + x_C(t) \sin \vartheta \sin \varphi \quad (12 \text{ a})$$

Setzt man Gl. (12 a) in Gl. (9) ein, so ergeben sich die folgenden Bestimmungsgleichungen für die $x_i(t)$:

$$\begin{aligned} \dot{x}_A \cos \vartheta &= x_A L_1(\Delta_j) kT + h_1 F \mu_A \\ - \dot{x}_B \sin \vartheta \cos \varphi &= x_B L_2(\Delta_j) kT + h_2 F \mu_B \\ \dot{x}_C \sin \vartheta \sin \varphi &= x_C L_3(\Delta_j) kT + h_3 F \mu_C \end{aligned} .$$

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta_3}{kT} \sin 2\vartheta \sin \varphi &= -\frac{\Delta_5}{kT} \sin^2 \vartheta \cos \varphi + \frac{1}{2} \sin 2\vartheta \sin \varphi \cdot \left(\frac{1}{\varrho_1} + \alpha_{11} \right) + \\ &+ \frac{1}{4} \sin 2\vartheta \cos \varphi \sin 2\varphi \alpha_{21} = 0 \\ -\frac{\Delta_3}{kT} \cos^2 \vartheta \sin 2\varphi &+ \frac{\Delta_4}{kT} \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi - \frac{\Delta_5}{kT} \frac{\sin 2\vartheta \cos 2\varphi}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 \vartheta \sin 2\varphi \cdot \\ &\cdot \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} \right) - \frac{1}{4} \sin 2\vartheta \sin 2\varphi \cdot (\alpha_{23} + \alpha_{22}) = 0 \end{aligned}$$

wobei zur Abkürzung

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\varrho_1} \sin^2 \varphi + \frac{1}{\varrho_2} \cos^2 \varphi \right) &= \alpha_{11}, \quad \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right) = \alpha_{21}, \quad \left(\frac{\operatorname{ctg} \vartheta}{\varrho_2} + \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\varrho_3} \right) = \alpha_{22}, \\ \left(\frac{\operatorname{ctg} \vartheta}{\varrho_1} + \frac{\operatorname{tg} \vartheta}{\varrho_3} \right) &= \alpha_{23} \end{aligned}$$

gesetzt wurde. Aus dem obigen System erhält man die widerspruchsfreie und eindeutige Lösung:

$$\frac{\Delta_1}{kT} = \operatorname{ctg} \vartheta \left(\frac{1}{\varrho_1} \cos^2 \varphi + \frac{1}{\varrho_2} \sin^2 \varphi \right)$$

$$\frac{\Delta_2}{kT} = \operatorname{ctg}^2 \vartheta \sin^2 \varphi \left(\frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1} \right)$$

$$\frac{\Delta_3}{kT} = \frac{1}{\varrho_1} \sin^2 \varphi + \frac{1}{\varrho_2} \cos^2 \varphi$$

$$\frac{\Delta_4}{kT} = \operatorname{ctg}^2 \vartheta \left(\frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_1} + \frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_2} \right) + \frac{1}{\varrho_3}$$

$$\frac{\Delta_5}{kT} = \operatorname{ctg} \vartheta \sin 2\varphi \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right)$$

Wegen Gl. (11) erhält man dann ein von den L_i unabhängiges System:

$$\begin{aligned}\dot{x}_A \cos \vartheta &= h_1 \left(-x_A + \frac{F}{kT} \mu_A \right) kT \\ -\dot{x}_B \sin \vartheta \cos \varphi &= h_2 \left(-x_B + \frac{F}{kT} \mu_B \right) kT \\ \dot{x}_C \sin \vartheta \sin \varphi &= h_3 \left(-x_C + \frac{F}{kT} \mu_C \right) kT\end{aligned}\quad (13 \text{ b})$$

Führen wir noch

$$\begin{aligned}h_1 &= 2 \alpha_{11} \cos \vartheta + \alpha_{21} \cos 2\vartheta \cos \vartheta \\ h_2 &= -\frac{1}{\varrho_2} \cos \varphi \frac{\cos 2\vartheta}{\sin \vartheta} - \cos \vartheta \cos \varphi \cdot \alpha_{22} \\ h_3 &= -\frac{1}{\varrho_1} \sin \varphi \frac{\cos 2\vartheta}{\sin \vartheta} + \cos \vartheta \sin \varphi \cdot \alpha_{23}\end{aligned}$$

in Gl. (13 b) ein, so bekommt man ein mit dem Ansatz Gl. (12) verträgliches Differentialgleichungs-System zur Bestimmung der Zeitfunktionen $x_A(t)$, $x_B(t)$, $x_C(t)$

$$\begin{aligned}\dot{x}_A &= kT \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} \right) \left(\frac{F \mu_A}{kT} - x_A \right) \\ \dot{x}_B &= kT \left(\frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} \right) \left(\frac{F \mu_B}{kT} - x_B \right) \\ \dot{x}_C &= kT \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_3} \right) \left(\frac{F \mu_C}{kT} - x_C \right)\end{aligned}$$

Dieses besitzt die Lösungen (wir setzen $x_A = x_1$, $x_B = x_2$, $x_C = x_3$):

$$x_i(t) = \frac{1}{1 + j\omega\tau_i} \frac{F_0 \mu_i}{kT} e^{j\omega t}$$

mit

$$\tau_i = \frac{1}{kT \left(\frac{1}{\varrho_i} + \frac{1}{\varrho_{i+1}} \right)} \quad (14 \text{ a})$$

Aus Gl. (12 a) ergibt sich daraus für die gesuchte Verteilungsfunktion:

$$\begin{aligned}f = 1 + \frac{F_0 e^{j\omega t}}{kT} \cdot \left\{ \frac{\mu_A}{1 + j\omega\tau_A} \cos \vartheta - \frac{\mu_B}{1 + j\omega\tau_B} \sin \vartheta \cos \varphi + \right. \\ \left. + \frac{\mu_C}{1 + j\omega\tau_C} \sin \vartheta \sin \varphi \right\}\end{aligned}\quad (14)$$

Andererseits ist das mittlere elektrische Moment $\hat{\mu}$ in Richtung von \vec{F} durch

$$\hat{\mu} = \frac{\int_V (\vec{u}, \mathbf{e}_3') f dV}{\int_V f dV}$$

oder:

$$\hat{\mu} = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} (\mu_A \cos \vartheta - \mu_B \sin \vartheta \cos \varphi + \mu_C \sin \vartheta \sin \varphi) f(\varphi, \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\varphi, \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi} \quad (15)$$

gegeben. Setzt man in Gl. (15) Gl. (14) ein und führt die elementare Integration aus, so kommt

$$\hat{\mu} = \frac{F_0 e^{i\omega t}}{3kT} \left\{ \frac{\mu_A^2}{1 + j\omega\tau_A} + \frac{\mu_B^2}{1 + j\omega\tau_B} + \frac{\mu_C^2}{1 + j\omega\tau_C} \right\} \quad (16)$$

Die auftretenden Relaxationszeiten sind durch Gl. (14 a) mit den Hauptreibungsmomenten $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$ der Moleköl verknüpft. Diese Zuordnung gilt nicht nur für ein ellipsoidförmiges Moleköl, sondern auch für jede starre Moleköl von beliebiger Gestalt.

§ 7. Anhang 2: Die Moleköl mit eingebauter axialer Drehgruppe um eine körperfeste Achse

Es soll der allgemeine Fall einer dreiachsigen Moleköl mit freier Drehbarkeit eines elektrischen Partialmomentes um eine mit dem Rumpfmoleköl fest verbundenen Drehachse betrachtet werden. Zunächst stellen wir wie früher die partielle Diff. Gl. für die Verteilungsfunktion auf. Wir zeigen dann, daß das einfache Integrationsverfahren, wie es im Anhang 1 durchgeführt wurde, nur für den Spezialfall eines rotationsymmetrischen Moleküls ausführbar ist und beschränken uns im weiteren nur auf diesen Fall. Zur analytischen Behandlung sind hier drei Koordinatensysteme einzuführen. Ein Ruhssystem Σ_1 , ein mit dem Rumpfmoleköl festverbundenes System Σ_2 und schließlich ein mit der Drehgruppe verbundenes System Σ_3 . Die verwendeten Parameter $\psi, \varphi, \vartheta, \varphi_0, \vartheta_0, \chi$, welche die einzelnen Systeme in bezug auf Σ_1 eindeutig festlegen, gehen aus den Abb. 7 a bzw. 7 b hervor. Wie früher dienen die EULERSchen Winkel ψ, φ, ϑ zur Bestimmung von Σ_2 in bezug auf Σ_1 . Ferner determinieren $\varphi_0, \vartheta_0, \chi$ die Drehgruppe Σ_3 in bezug auf Σ_2 . φ_0, ϑ_0 sind konstante Größen. Die Grundvektoren von Σ_2 $\mathbf{e}_A, \mathbf{e}_B, \mathbf{e}_C$ sollen gleichzeitig die Richtungen der Hauptachsen des Reibungs-

momententensors der Gesamt moleköl darstellen. Im allgemeinen werden die Hauptachsenrichtungen von der Lage der Drehgruppe abhängen, also kein „rumpffestes“ System bilden. Wir wollen jedoch zur Ver-

einfachung annehmen, daß dieser Kopplungseffekt vernachlässigbar

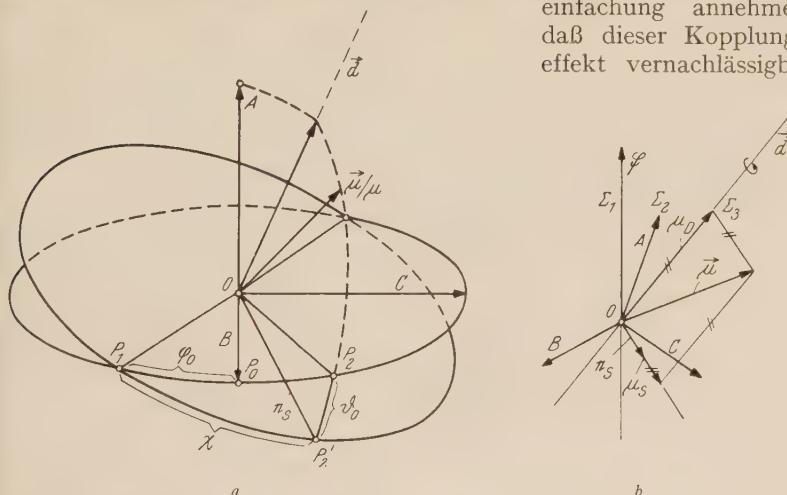


Abb. 7. a) Die Lage der Drehachse \vec{d} in bezug auf das Hauptachsensystem A, B, C der Rumpfmolek. Um \vec{d} ist das elektrische Partialmoment μ frei drehbar. Wie aus der Abbildung ersichtlich, wird die Drehgruppe durch die konstanten EULERschen Winkel θ_0, φ_0 und durch den der Drehung zugeordneten Winkel χ bestimmt. b) Die Skizze zeigt die Lage des Systems Σ_2 (Rumpfmolek.) und Σ_3 (Drehgruppe) in bezug auf das raumfeste System Σ_1 (welches die Raumfeste Richtung senkrecht zu \vec{d} gegeben ist).

klein ist, oder eine rotationssymmetrische Drehgruppe betrachten, wo in Strenge unsere Annahme erfüllt ist. Die Verteilungsfunktion f ist jetzt von den vier Parametern $\psi, \varphi, \vartheta, \chi$ abhängig, wobei wie früher ψ nur formal in Erscheinung tritt. Es bedeutet analog zu § 6 $f \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi d\chi$ die Anzahl der Punkte im Volumselement $dV = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi d\psi d\chi$ eines vierdimensionalen Raumes. Die Bilanz der in dV in der Zeit $d\tau$ ein- und ausströmenden P_α -Punkte ergibt wie früher eine partielle Differentialgleichung für f . Man erhält zunächst nach völlig gleichlaufender Rechnung:

$$dV \cdot \delta t \frac{\partial f}{\partial t} = A_1 + A_2 \quad (17 \text{ a})$$

$$\text{mit } \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \Delta_1 = \bar{\Delta}_\vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \bar{\Delta}_\varphi \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \bar{\Delta}_x \frac{\partial f}{\partial \chi} + \frac{1}{2} \bar{\Delta}_\vartheta^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{2} \bar{\Delta}_\varphi^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{2} \bar{\Delta}_x^2 \frac{\partial^2 f}{\partial \chi^2} + \bar{\Delta}_\vartheta \bar{\Delta}_\varphi \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta \partial \varphi} + \bar{\Delta}_\vartheta \bar{\Delta}_x \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta \partial \chi} + \bar{\Delta}_\varphi \bar{\Delta}_x \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi \partial \chi} \quad (17 \text{ b})$$

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \cdot A_2 = - \frac{1}{\sin \vartheta} \left\{ \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta f \delta \vartheta) + \frac{\partial}{\partial \psi} (f \delta \psi) + \frac{\partial}{\partial \varphi} (\sin \vartheta f \delta \varphi) + \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial \chi} (\sin f \delta \chi) \right\} \quad (17 \text{ c})$$

Wieder besteht die Aufgabe, die durch die Wirkung des äußeren Feldes in der Zeit δt hervorgerufenen Verschiebungen $\delta\vartheta$, $\delta\psi$, $\delta\varphi$, $\delta\chi$ zu berechnen. Wir führen hierzu die Bezeichnungen ein:

$$\vec{\mu}_R = \mu_A \mathbf{e}_A + \mu_B \mathbf{e}_B + \mu_C \mathbf{e}_C \quad (18 \text{ a}) \quad \text{elektrisches Moment des Rumpfmoleküls}$$

$$\vec{\mathfrak{M}}_R = [\vec{\mu}_R, \vec{F}] \quad (18 \text{ b}) \quad \text{zugehöriges mechanisches Moment}$$

$$\vec{d} = \cos \vartheta_0 \mathbf{e}_A + \sin \vartheta_0 \sin \varphi_0 \mathbf{e}_B + \sin \vartheta_0 \cos \varphi_0 \mathbf{e}_C \quad (18 \text{ c}) \quad \text{Einheitsvektor in Richtung der Drehachse}$$

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_D \quad (18 \text{ d}) \quad \text{elektrisches Moment der Drehgruppe, zerlegt in die Momente } \vec{\mu}_S \text{ mit } (\vec{\mu}_S, \vec{d}) = 0 \text{ und } \vec{\mu}_D \text{ mit } [\vec{\mu}_D, \vec{d}] = 0$$

$$\hat{\mathfrak{M}} = \mathfrak{M}_D + \mathfrak{M}_S \quad (18 \text{ e}) \quad \text{zugehöriges mechanisches Moment mit analoger Zerlegung wie in d: } \mathfrak{M}_S \text{ mit } (\mathfrak{M}_S, \vec{d}) = 0 \text{ und } \mathfrak{M}_D \text{ mit } [\mathfrak{M}_D, \vec{d}] = 0$$

$$\hat{\mathfrak{M}} = \mathfrak{M}_R + \mathfrak{M}_S \quad (18 \text{ f}) \quad \text{wirkliches Moment für die Bewegung der Rumpfmolekel}$$

Die Bewegungsgleichungen lauten dann:

$$\hat{\mathfrak{M}} = (\varrho_{i, K}) \frac{\delta \alpha}{\delta t} \quad (19 \text{ a}) \quad \text{oder in bezug auf das Hauptachsen-} \left. \begin{array}{l} \delta t \hat{M}_A = \varrho_1 \delta \alpha_A \\ \delta t \hat{M}_B = \varrho_2 \delta \alpha_B \\ \delta t \hat{M}_C = \varrho_3 \delta \alpha_C \end{array} \right\} \quad (20 \text{ a})$$

$$\mathfrak{M}_D = \varrho_D \cdot \frac{\delta \alpha'}{\delta t} \quad (19 \text{ b}) \quad \text{oder:} \quad \delta t M_D = \varrho_D \delta \alpha' \quad (20 \text{ b})$$

Dazu kommen noch die hier ebenfalls geltenden kinematischen Beziehungen

$$\begin{aligned} \delta \alpha_A &= \delta \varphi + \delta \psi \cos \vartheta \\ \delta \alpha_C &= \delta \vartheta \cos \varphi + \sin \vartheta \sin \varphi \delta \psi \\ \delta \alpha_B &= \delta \vartheta \sin \varphi - \sin \vartheta \cos \varphi \delta \psi \end{aligned}$$

Bezeichnet man den Einheitsvektor in Richtung von $\vec{\mu}_S$ mit \mathbf{e}_S , so findet man wegen

$$\mathfrak{M}_S = [\vec{\mu}, \vec{F}] - ([\vec{\mu}, \vec{F}] \vec{d}) \cdot \vec{d} = [\vec{\mu}_D, \vec{F}] + \mu_S [\vec{d} [\vec{d} [\vec{F}, \mathbf{e}_S]]]$$

und

$$[\vec{d} [\vec{d} [\vec{F}, \mathbf{e}_S]]] = [\mathbf{e}_S, \vec{d}] \cdot (\vec{d}, \vec{F})$$

für \mathfrak{M}_S und \mathfrak{M}_D :

$$\mathfrak{M}_S = \mu_S [\mathbf{e}_S, \vec{d}] (\vec{d}, \vec{F}) + \mu_D [\vec{d}, \vec{F}]$$

$$\mathfrak{M}_D = -\mu_S (\mathbf{e}_S, \vec{d}, \vec{F}) \cdot \vec{d}$$

Die Komponentenzerlegung in bezug auf Σ_2 liefert unter Beachtung von
 $(\epsilon_S)_A = -\sin \chi \sin \vartheta_0$; $(\epsilon_S)_B = \cos \chi \cos \varphi_0 + \sin \chi \sin \varphi_0 \cos \vartheta_0$;
 $(\epsilon_S)_C = -\cos \chi \sin \varphi_0 + \sin \chi \cos \varphi_0 \cos \vartheta_0$

die Ausdrücke:

$$(M_S)_A = \mu_S \sin \vartheta_0 \cos \chi (\vec{d}, \vec{d}) + \mu_D [\vec{d}, \vec{d}]_A$$

$$(M_S)_B = \mu_S (\sin \chi \cos \varphi_0 - \cos \chi \sin \varphi_0 \cos \vartheta_0) (\vec{d}, \vec{d}) + \mu_D [\vec{d}, \vec{d}]_B$$

$$(M_S)_C = -\mu_S (\sin \chi \sin \varphi_0 + \cos \chi \cos \varphi_0 \cos \vartheta_0) (\vec{d}, \vec{d}) + \mu_D [\vec{d}, \vec{d}]_C$$

$$M_D = \mu_S \{-\cos \chi \sin \vartheta_0 \cdot F_A + (\cos \chi \sin \varphi_0 \cos \vartheta_0 - \sin \chi \cos \varphi_0) F_B +$$

$$+ (\sin \chi \sin \varphi_0 + \cos \chi \cos \varphi_0 \cos \vartheta_0) F_C\} \quad (21)$$

Aus den angeführten Gln. (19), (20) und (21) findet man dann nach einiger Rechnung:

$$-\delta\vartheta = \delta t F \left\{ A_1 - \mu_S \left(L_B(\chi) \frac{\sin \varphi}{\varrho_1} + L_C(\chi) \frac{\cos \varphi}{\varrho_2} \right) h - \mu_D \left(g_B \frac{\sin \varphi}{\varrho_1} + g_C \frac{\cos \varphi}{\varrho_2} \right) \right\}$$

$$-\delta\psi = \delta t F \left\{ A_2 + \mu_S \left(L_B(\chi) \frac{\cos \varphi}{\varrho_1} - L_C(\chi) \frac{\sin \varphi}{\varrho_2} \right) \frac{h}{\sin \vartheta} + \mu_D \left(g_B \frac{\cos \varphi}{\varrho_1} - g_C \frac{\sin \varphi}{\varrho_2} \right) \frac{1}{\sin \vartheta} \right\}$$

$$-\delta\varphi = \delta t F \left\{ A_3 - \mu_S \left(L_A(\chi) \frac{1}{\varrho_3} + \operatorname{ctg} \vartheta \left[L_B(\chi) \frac{\cos \varphi}{\varrho_1} - L_C(\chi) \frac{\sin \varphi}{\varrho_2} \right] \right) \right\} \cdot h -$$

$$- \mu_D \left(g_A \frac{1}{\varrho_3} + \operatorname{ctg} \vartheta \left[g_B \frac{\cos \varphi}{\varrho_1} - g_C \frac{\sin \varphi}{\varrho_2} \right] \right) \quad (22)$$

$$-\delta\chi = \frac{\delta t F}{\varrho_D} \{ L_A(\chi) \cos \vartheta - L_B(\chi) \sin \vartheta \cos \varphi + L_C(\chi) \sin \vartheta \sin \varphi \} \cdot \mu_S +$$

$$+ \delta\psi \cos \vartheta \cos \vartheta_0 + \delta\varphi \cos \vartheta_0$$

Zur Abkürzung wurde gesetzt

$$\left\{ \begin{array}{l} A_1 = -\frac{1}{\delta t F} \delta\vartheta_{\mu=0} \\ A_2 = -\frac{1}{\delta t F} \delta\psi_{\mu=0} \\ A_3 = -\frac{1}{\delta t F} \delta\varphi_{\mu=0} \end{array} \right.$$

$$h = \cos \vartheta_0 \cos \vartheta + \sin \vartheta_0 \sin \vartheta \cdot \sin(\varphi - \varphi_0)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L_A = \sin \vartheta_0 \cos \chi \\ L_B = \sin \chi \cos \varphi_0 - \cos \chi \sin \varphi_0 \cos \vartheta_0 \\ L_C = -(\sin \chi \sin \varphi_0 + \cos \chi \cos \varphi_0 \cos \vartheta_0) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} g_A = \sin \vartheta_0 \sin \vartheta \cos(\varphi - \varphi_0) \\ g_B = \sin \vartheta_0 \cos \varphi_0 \cos \vartheta - \cos \varphi_0 \sin \vartheta \sin \varphi \\ g_C = -(\cos \vartheta_0 \sin \vartheta \cos \varphi + \sin \vartheta_0 \sin \varphi_0 \cos \vartheta) \end{array} \right.$$

Die gesuchte Differentialgleichung ist also mit Gl. (17 a, b, c) im Verein mit den Gln. (22) gegeben. Wir beschränken uns im folgenden auf den Spezialfall $\vartheta_0 = 0$, $\varphi_0 = 0$. Damit sehen wir von einer beliebigen Lage der Drehachse ab und lassen diese mit der z -Achse von Σ_2 zusammenfallen. Wegen

$$\begin{aligned} h(\varphi, \vartheta) &= \cos \vartheta, & L_A(\chi) &= 0, & g_A(\varphi, \vartheta) &= 0 \\ L_B(\chi) &= \sin \chi & g_B(\varphi, \vartheta) &= -\sin \vartheta \sin \varphi \\ L_C(\chi) &= -\cos \chi & g_C(\varphi, \vartheta) &= -\sin \vartheta \cos \varphi \end{aligned}$$

geht das System (22), wobei noch $\mu_A + \mu_D = \hat{\mu}_A$ gesetzt wird, in

$$\begin{aligned} -\delta\vartheta &= \delta t \cdot F \left\{ \hat{\mu}_A \left(\frac{\sin^2 \varphi}{\varrho_1} + \frac{\cos^2 \varphi}{\varrho_2} \right) \sin \vartheta + \right. \\ &\quad \left. + \left([\mu_B + \cos \chi \mu_S] \frac{\cos \varphi}{\varrho_2} - [\hat{\mu}_C + \sin \chi \mu_S] \frac{\sin \varphi}{\varrho_1} \right) \cos \vartheta \right\} \\ -\delta\varphi &= \delta t \cdot F \left\{ \hat{\mu}_A \left(\frac{1}{\varrho_2} - \frac{1}{\varrho_1} \right) \sin \varphi \cos \varphi + \right. \\ &\quad \left. + \left([\mu_B + \cos \chi \mu_S] \frac{\sin \varphi}{\varrho_2} + [\mu_C + \sin \chi \mu_S] \frac{\cos \varphi}{\varrho_1} \right) \operatorname{ctg} \vartheta \right\} \\ -\delta\varphi &= \delta t \cdot F \left\{ \hat{\mu}_A \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right) \sin \varphi - \right. \\ &\quad \left. - \left([\mu_B + \cos \chi \mu_S] \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_1} [\mu_C + \sin \chi \mu_S] \right) \operatorname{ctg} \vartheta - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\varrho_3} (\mu_B \operatorname{tg} \varphi + \mu_C) \operatorname{tg} \vartheta \right\} \\ -\delta\chi &= \delta t \cdot F \sin \vartheta \left\{ \frac{1}{\varrho_3} (\mu_B \sin \varphi + \mu_C \cos \varphi) - \frac{\mu_S}{\varrho_D} \sin (\varphi + \chi) \right\} \end{aligned}$$

über und die Differentialgleichung lautet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= \frac{\bar{A}_\vartheta}{\delta t} \frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{\bar{A}_\varphi}{\delta t} \frac{\partial f}{\partial \varphi} + \frac{\bar{A}_\chi}{\delta t} \frac{\partial f}{\partial \chi} + \frac{1}{2} \frac{\bar{A}_\vartheta^2}{\delta t} \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{2} \frac{\bar{A}_\varphi^2}{\delta t} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{2} \frac{\bar{A}_\chi^2}{\delta t} \frac{\partial^2 f}{\partial \chi^2} + \\ &\quad + \frac{\bar{A}_\vartheta \bar{A}_\varphi}{\delta t} \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta \partial \varphi} + \frac{\bar{A}_\vartheta \bar{A}_\chi}{\delta t} \frac{\partial^2 f}{\partial \vartheta \partial \chi} + \frac{\bar{A}_\varphi \bar{A}_\chi}{\delta t} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi \partial \chi} + \\ &\quad + \frac{F}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left\{ \hat{\mu}_A \left(\frac{1}{\varrho_1} \sin^2 \varphi + \frac{1}{\varrho_2} \cos^2 \varphi \right) \sin \vartheta + \right. \\ &\quad \left. + \left\{ (\mu_B + \cos \chi \mu_S) \frac{\cos \varphi}{\varrho_2} - (\mu_C + \sin \chi \mu_S) \frac{\sin \varphi}{\varrho_1} \right\} \cos \vartheta \right\} f \sin \vartheta \Bigg\} + \\ &\quad + F \frac{\partial}{\partial \varphi} \left\{ \cos \varphi \cos \vartheta \left[\hat{\mu}_A \left(\frac{1}{\varrho_1} - \frac{1}{\varrho_2} \right) \sin \varphi - \left\{ (\mu_B + \cos \chi \mu_S) \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\varrho_2} + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + (\mu_C + \sin \chi \mu_S) \frac{1}{\varrho_1} \right\} \operatorname{ctg} \vartheta - \frac{1}{\varrho_3} (\mu_B \operatorname{tg} \varphi + \mu_C) \operatorname{tg} \vartheta \right] \cdot f \right\} + \\ &\quad - F \frac{\partial}{\partial \chi} \left\{ \sin \vartheta \left[\frac{1}{\varrho_3} (\mu_B \sin \varphi + \mu_C \cos \varphi) - \frac{\mu_S}{\varrho_D} \sin (\varphi + \chi) \right] \cdot f \right\} \end{aligned} \quad (23)$$

Wir versuchen die gleiche Integrationsmethode wie im Falle der starren Moleköl auch hier anzuwenden und haben demgemäß zunächst die stationäre Lösung (MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung) von Gl. (23) zu bilden. Diese ist mit

$$f = e^{\frac{1}{kT}(\vec{\mathfrak{F}} \cdot \vec{\mu}_R + \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_D)}$$

gegeben. Wegen

$$\begin{aligned}\vec{\mu}_R &= (\mu_A, \mu_B, \mu_C) \\ \vec{\mu}_S &= (0, \mu_S \cos \chi, \mu_S \sin \chi) \\ \vec{\mu}_D &= (\mu_D, 0, 0)\end{aligned}$$

und

$$\vec{\mathfrak{F}} = (F \cos \vartheta, -F \sin \vartheta \cos \varphi, F \sin \vartheta \sin \varphi)$$

erhält man:

$$f = e^{\frac{F}{kT}(\mu_A \cos \vartheta - \mu_B \sin \vartheta \cos \varphi + \mu_C \sin \vartheta \sin \varphi - \mu_S \sin \vartheta \cos(\varphi + \chi))} \quad (24)$$

Mit Hilfe von Gl. (24) sind dann die zu den Gl. (11) analogen Gleichungen zu bilden, welche nach der Einführung von Gl. (24) in Gl. (23) (mit $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$) durch Nullsetzen der Koeffizienten von $F \mu_A, F \mu_B, F \mu_C, F \mu_S$ entstehen. Man erhält:

$$\begin{aligned}-L_1(\varDelta_i) = h_1 &= \cos \vartheta \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} \right) \\ -L_2(\varDelta_i) = h_2 &= -\cos \varphi \sin \vartheta \left(\frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} \right) \\ -L_3(\varDelta_i) = h_3 &= \sin \varphi \sin \vartheta \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_3} \right) \\ -L_4(\varDelta_i) = h_4 &= -\sin \vartheta \cdot \\ &\cdot \left\{ \cos \varphi \cos \chi \frac{1}{\varrho_2} - \sin \varphi \sin \chi \frac{1}{\varrho_1} - \cos(\varphi + \chi) \frac{1}{\varrho_D} \right\}\end{aligned} \quad (25)$$

Wir gehen nunmehr mit dem zu Gl. (12) analogen Lösungsansatz

$$f = e^{x_A \cos \vartheta - x_B \sin \vartheta \cos \varphi + x_C \sin \vartheta \sin \varphi - x_S \sin \vartheta \cos(\varphi + \chi)} \quad (26)$$

in die Differentialgleichung ein, wobei die x_i ($x_1 = x_A, x_2 = x_B, x_3 = x_C, x_4 = x_S$) wie früher nur als Funktionen von t vorausgesetzt werden und erhalten ein entkoppeltes System gewöhnlicher linearer Differentialgleichungen. Während die Gleichungen für $i = 1, 2, 3$ unserer Voraussetzung entsprechen, trifft diese nicht für $i = 4$ zu, wenn $\varrho_1 \neq \varrho_2$ angenommen wird. Man erhält hingegen für $\varrho_1 = \varrho_2$, das heißt bei

Rotationssymmetrie des Tensors der Reibungsmomente das folgende widerspruchsfreie System zur Bestimmung der x_i :

$$\begin{aligned}\dot{x}_A &= \frac{2kT}{\varrho} \left(\frac{F}{kT} \hat{\mu}_A - x_A \right) \\ \dot{x}_B &= \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_3} \right) \left(\frac{F}{kT} \mu_B - x_B \right) kT \\ \dot{x}_C &= \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_3} \right) \left(\frac{F}{kT} \mu_C - x_C \right) kT \\ \dot{x}_S &= \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_D} \right) \left(\frac{F}{kT} \mu_S - x_S \right) kT, \quad (\varrho_1 = \varrho_2 = \varrho)\end{aligned}$$

Nach erfolgter Auflösung ergibt sich mit Hilfe von Gl. (26) die Verteilungsfunktion zu

$$\begin{aligned}f &= 1 + \frac{F_0 e^{j\omega t}}{kT} \left\{ \frac{\hat{\mu}_A}{1 + j\omega\tau_A} \cos\vartheta - \frac{\mu_B}{1 + j\omega\tau_B} \sin\vartheta \cos\varphi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu_C}{1 + j\omega\tau_C} \sin\vartheta \sin\varphi - \frac{\mu_S}{1 + j\omega\tau_S} \sin\vartheta \cos(\varphi + \chi) \right\}\end{aligned}$$

mit

$$\tau_A = \frac{\varrho}{2kT}, \quad \tau_B = \tau_C = \frac{1}{\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_3} \right) kT}, \quad \tau_S = \frac{1}{\left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_D} \right) kT}$$

Eine elementare Integration, welche analog Gl. (15) im vierdimensionalen P_∞ -Raume mit dem Volumselement $d\tau = \sin\vartheta d\vartheta d\varphi d\varphi d\chi$ durchzuführen ist, liefert dann das gesuchte mittlere elektrische Moment in der Richtung von $\vec{\mathfrak{F}}$:

$$\hat{\mu} = \frac{F_0 e^{j\omega t}}{3kT} \left\{ \frac{\hat{\mu}_A^2}{1 + j\omega\tau_A} + \frac{\mu_B^2}{1 + j\omega\tau_B} + \frac{\mu_C^2}{1 + j\omega\tau_C} + \frac{\mu_S^2}{1 + j\omega\tau_S} \right\}$$

Setzt man noch

$$\vec{\mu}_P = \vec{\mu}_B + \vec{\mu}_C, \quad \mu_B^2 + \mu_C^2 = \mu_P^2, \quad \tau_B = \tau_C = \tau_P$$

so erhält man

$$\hat{\mu} = \frac{F_0 e^{j\omega t}}{3kT} \left\{ \frac{\hat{\mu}_A^2}{1 + j\omega\tau_A} + \frac{\mu_P^2}{1 + j\omega\tau_P} + \frac{\mu_S^2}{1 + j\omega\tau_S} \right\} \quad (17)$$

Gl. (17) stimmt in dieser Form mit dem von BUDO angegebenen Ausdruck überein.

Über die Bildung dünner Schichten in der selbständigen elektrischen Gasentladung im transversalen Magnetfeld*

Von

R. Haefer¹ und A. A. Mohamed²

Mit 21 Abbildungen

(Eingegangen am 10. September 1956)

Zusammenfassung.

Das kürzlich von HAEFER angegebene Verfahren [5, 6] zur Erzeugung dünner Schichten durch Zersetzung des Füllgases in der selbständigen elektrischen Entladung bei niedrigen Drucken im transversalen Magnetfeld wird auf folgende Gase angewendet: CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , SiH_4 , B_2H_6 . Es ergeben sich bei allen untersuchten Gasen und bei Drucken des Füllgases von 10^{-4} bis einige 10^{-3} Torr folgende Gesetzmäßigkeiten des Schichtenwachstums: Die in der Zeit t bei den Stromdichten i_a an der Anode, bzw. i_k an der Kathode auf der Flächeneinheit dieser Elektroden abgeschiedenen Substanzmengen sind $m_a = F_a(U) \cdot i_a \cdot t$, bzw. $m_k = F_k(U) \cdot i_k \cdot t$. Die Werte der Ausbeutefunktionen F_a und F_k hängen von der Art des Füllgases und von der Spannung U zwischen beiden Elektroden ab. Im Bereich $U = 500$ V bis 1300 V nimmt F_k linear und F_a exponentiell mit wachsendem U ab. Im Druckbereich einige 10^{-3} bis 10^{-4} Torr sind F_a und F_k bei allen untersuchten Gasen mit Ausnahme von C_6H_6 unabhängig vom Druck. Bei C_6H_6 sind die Werte F_a und F_k für $p < 1 \cdot 10^{-3}$ Torr ebenfalls druckunabhängig, für $p > 1 \cdot 10^{-3}$ Torr hingegen linear mit p ansteigend. Die Ausbeuten F_a und F_k sind unabhängig vom Wert der magnetischen Induktion. Die Unterschiede der Ausbeuten bei magnetischem Gleich- und Wechselfeld werden durch Betrachtung der zeitlichen Verläufe von Strom und Spannung erklärt. Die Messung der Massendicke der entstehenden Schichten erfolgt mit Hilfe des Übermikroskopos nach der Methode der Kleinwinkelstreuung von Elektronenstrahlen [5], die eingehend diskutiert wird.

Einleitung

Kürzlich ist von dem einen von uns [5, 6] ein Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten angegeben worden, das auf der Zersetzung des Füllgases in der selbständigen elektrischen Entladung bei niedrigen

* Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit sind einer Dissertation (A. A. MOAMED, Institut für Experimentalphysik, Diss. Univ. Graz 1955) entnommen. Eine Kurzmitteilung erschien in den Phys. Verh. 5, 225 (1954).

¹ Jetzt: Balzers, Gerätbau-Anstalt, Fürstentum Liechtenstein.

² Jetzt: Cairo, University, Department of Physics.

Drucken ($< 10^{-3}$ Torr) im transversalen Magnetfeld beruht. In der genannten Arbeit ist dieses Verfahren mit Methan als Füllgas ausprobiert und das Wachstumsgesetz der auf der Anode der Elektrodenanordnung sich abscheidenden Schichten studiert worden. Dabei ergab sich, daß die pro Zeit- und Flächeneinheit abgeschiedene Substanzmenge m proportional $F(U) \cdot J$ ist, wobei J die Stromstärke in der Entladung und $F(U)$ eine von der Spannung U stark abhängige Ausbeutefunktion ist. Ferner wurde experimentell sichergestellt, daß für das Schichtenwachstum auf der Anode die Spaltung der dort adsorbierten Moleküle durch die aufprallenden Elektronen maßgebend ist. Als weiteres wesentliches Ergebnis der Arbeit [5] ist die Tatsache zu nennen, daß es gelingt, Hülleabdrücke kolloidaler anorganischer Teilchen mit einer Wiedergabtreue von $3 \text{ m}\mu$ zu erzeugen. Das Verfahren erweist sich damit als ein geeignetes Hilfsmittel der übermikroskopischen Präparationstechnik. Wegen des sich in der Entladung ausbildenden Elektronen-Ringstromes ist es jedoch zur Erzielung einwandfreier Hülleabdrücke [8] erforderlich, ein magnetisches Wechselfeld statt eines Gleichfeldes zu verwenden.

Die bisher erzielten Ergebnisse lassen es als lohnend erscheinen, das Verfahren der Schichtenbildung in der selbständigen Entladung im transversalen Magnetfeld weiter zu entwickeln, und zwar um einerseits Aufschlüsse über den Mechanismus der Schichtenbildung zu gewinnen und andererseits die Bedingungen und Möglichkeiten für die Anwendbarkeit in der Übermikroskopie genauer kennenzulernen.

In der vorliegenden Arbeit soll nun an einer Reihe weiterer Füllgase (C_2H_2 , C_6H_6 , SiH_4 , B_2H_6), die im Hinblick auf die übermikroskopische Präparationstechnik ein besonderes Interesse beanspruchen, das Wachstumsgesetz der Schichten studiert werden. Dabei wollen wir nicht nur, wie es in der erwähnten Arbeit [5] geschah, die auf der Anode, sondern auch die auf der Kathode sich niederschlagenden Schichten untersuchen. Hinsichtlich des Magnetfeldes ist noch zu sagen, daß die Messungen nicht nur, wie in der Arbeit [5], bei einem Gleichfeld, sondern aus dem oben genannten Grunde auch bei einem Wechselfeld (50 Hz) ausgeführt werden sollen.

Die aus dem so gewonnenen Tatsachenmaterial sich ergebenden Folgerungen über den Mechanismus der Schichtenbildung einerseits und die Anwendbarkeit in der übermikroskopischen Präparationstechnik andererseits sollen in zwei folgenden Arbeiten behandelt werden.

I. Versuchsanordnung

1. Entladungsrohr

Den Aufbau des verwendeten Elektrodensystems zeigt Abb. 1. Der Außenzylinder (Kathode) ist 100 mm lang und hat einen lichten Durchmesser von 30 mm. An den beiden Seiten ist der Entladungsraum durch Endflächen verschlossen, die mit dem Kathodenzyylinder verbunden sind. Der Außenzylinder ist seiner Länge nach und die beiden Endflächen sind in radialer Richtung geschlitzt. Diese Schlitze haben den

Zweck, einerseits das Füllgas durch den Entladungsraum hindurch strömen zu lassen und andererseits die Ausbildung von Wirbelströmen zu hindern für den Fall, daß ein magnetisches Wechselfeld verwendet wird. Außenzyylinder und Endflächen bestehen aus Messing. Sie sind aber mit vakuumbeschmolzenem Molybdänblech von 0,1 mm Stärke ausgekleidet, das die durch Ionenaufprall bewirkten Störeffekte der Gasabgabe und -aufzehrung in weit geringerem Ausmaße zeigt als andere sonst vielfach bei Gasentladungen übliche Elektrodenmaterialien wie Messing, Al, Fe, Ni.

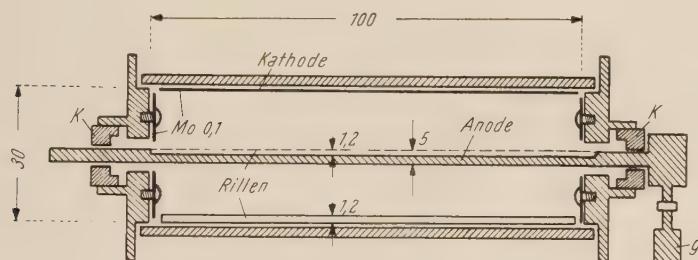


Abb. 1. Elektrodensystem

Der stabförmige Innenzyylinder (Anode) von 5 mm Durchmesser ruht isoliert in zwei Keramikstücken *K*, die an den seitlichen Endflächen mittels kurzer Rohrstützen befestigt sind. Der Innenzyylinder besteht ebenfalls aus Messing.

Als Auffänger für die entstehenden Schichten dienen die zum Siemens-Übermikroskop nach E. RUSKA und B. VON BORREIS [20] gehörigen Objektträger aus einer Gold-Platinlegierung, die mit einer Colloidiumfolie überspannt sind (Abb. 4). Sie sind einerseits in einer Längsrille der Anode und andererseits in einer aus Mo-Blech geformten Rille auf dem Kathodenzyylinder untergebracht. Diese beiden Rillen werden mit Objektträgern beschickt, indem die Anode aus dem System herausgezogen, bzw. der obere Halbzylinder der Kathode abgehoben wird. Beide Rillen tragen eine cm-Einteilung, um die Lage der Objektträger auf den Elektroden festzulegen. Um ein Kippen der Rillen und damit ein Herausfallen der Objektträger zu vermeiden, ist die Lage der Anode durch ein kleines Gewicht außerhalb des Entladungsraumes, und die Lage der Rille auf der Kathode durch Festklemmen dieser Rille fixiert.

Nach längerem Betrieb ist eine Reinigung der Elektroden von den sich niederschlagenden Schichten erforderlich, um zu verhindern, daß sich von den Elektroden größere Partikel loslösen und auf die Objektträgerblenden fallen. Ein weiterer Grund für das Sauberhalten der Elektroden ist die Tatsache, daß sich die elektrischen Daten der Entladung durch Fremdschichten auf den Elektroden verändern. Ein

Beispiel hierfür zeigt Abb. 2, in der der zeitliche Verlauf der Spannung am Rohr aufgetragen ist, der sich bei der Entladung in C_6H_6 von $6 \cdot 10^{-4}$ Torr bei konstantem Strom von $i = 2$ mA ergibt.

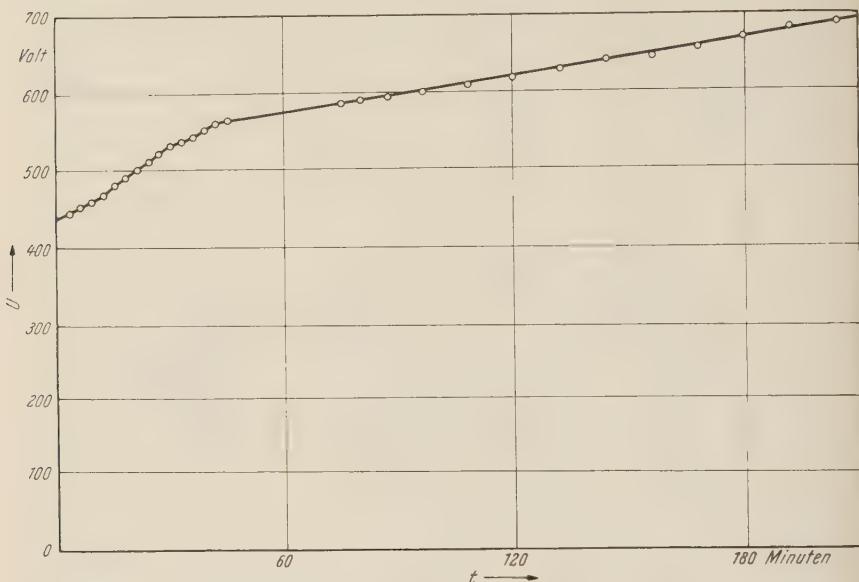


Abb. 2. Ansteigen der zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Stromes ($i = 2$ mA) benötigten Spannung U infolge der Abscheidung von Schichten auf den Elektroden. Füllgas C_6H_6 , $p = 6 \cdot 10^{-4}$ Torr, $B = 240$ Gauß

Zu Beginn des Versuches waren die Elektroden in gut gereinigtem Zustand. Das beobachtete Ansteigen der Spannung ist auf eine Erhöhung der Zündspannung infolge der Schichtenabscheidung an der Kathode zurückzuführen. Dieser Effekt ist dadurch zu verstehen, daß durch die Fremdschichten die Rückführungsgröße Γ herabgesetzt wird [7, 9]. Im sauberen Zustand der Kathode betrug die Zündspannung 420 V, nach einer Versuchsdauer von 3,5 Stunden 630 V. Wegen dieses Effektes, der bei allen untersuchten Füllgasen im gleichen Sinne auftrat, wurde das Elektrodensystem vor Beginn jedes Versuches sorgfältig gereinigt.

Zu diesem Zweck wird das Elektrodensystem in seine Einzelteile zerlegt. Die bei der Entladung in Kohlenwasserstoffen sich bildenden Schichten lassen sich durch Abwaschen mit Petroläther und diejenigen Schichten, die beim Arbeiten mit SiH_4 entstehen, lassen sich durch heiße KOH entfernen. Von Zeit zu Zeit müssen auch die Keramikzylinder von niedergeschlagenen Kohlenstoffschichten durch Glühen in einer Gasflamme befreit werden, damit Fehler infolge mangelnder Isolation vermieden werden.

Das Elektrodensystem wird in ein zylindrisches Glasgefäß eingesetzt (s. Abb. 2 der Arbeit [5]), und die Elektroden werden mittels kleiner Kontaktklemmen mit den Zuleitungsdrähten verbunden. Die Spannung

wird einem Gleichrichtergerät entnommen und über einen Begrenzungswiderstand von $100 \text{ k}\Omega$ angeschlossen. Über das Glasgefäß ist zur Erzeugung des Magnetfeldes eine Spule von 100 mm Länge geschoben. Diese Spule ist so angeordnet, daß sie zum Elektrodensystem kon axial ist und daß Spulenmitte und Mitte des Entladungsraumes übereinstimmen. Im folgenden wird stets der in der Spulenmitte herrschende Maximalwert der magnetischen Induktion angegeben. Das Magnetfeld wird entweder durch Gleich- oder durch Wechselstrom (50 Hz) erzeugt. In letzterem Fall geben wir die Amplitude der magnetischen Induktion an.

An dem einen Ende des Glasgefäßes wird das Füllgas aus einem Vorratsbehälter über eine Kapillare und eine mit Planschliffen versehene Leitung zugeführt. Am anderen Ende ist das Gefäß über eine Falle für flüssige Luft und einen Absperrhahn an eine dreistufige Hg-Diffusionspumpe angeschlossen, deren Vorrakuum durch eine zweistufige rotierende Öl pumpe erzeugt wird. Die Verwendung von Planschliffen mit Gummiringdichtungen ermöglicht ein rasches Öffnen, bzw. Schließen der Apparatur.

Um einwandfreie Ergebnisse für das Schichtenwachstum zu erhalten, ist es nötig, den Restgasdruck im Entladungsgefäß möglichst niedrig zu halten, da vorhandener Sauerstoff die Schichtwachstums geschwindigkeit beeinflussen kann. Bei einer zerlegbaren Apparatur wie der vorliegenden läßt sich ein Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr kaum unterschreiten. Die Einstellung dieses Druckes wurde abgewartet, ehe man das Füllgas einströmen ließ und die Entladung bei dauernd weiter saugender Pumpe in Betrieb nahm.

2. Druckmessung

Bei der Ausführung der Versuche ist eine ständige Kontrolle des Druckes nötig. Hierzu wurde ein am Entladungsrohr angesetztes Ionisationsmanometer mit kalter Kathode in der von HAEFER beschriebenen Form (Abb. 2 c in der Arbeit [7]) verwendet. Die Anzeige dieses Manometers, bei dem der Strom in der Entladung das Maß für den Druck ist, hängt von der Art des Füllgases ab. Daher wäre es an sich nötig gewesen, die Eichungen für jedes der im folgenden verwendeten Gase durchzuführen. Das es sich jedoch ergab, daß das Schichtenwachstum unter den eingestellten Bedingungen unabhängig vom Druck ist³, wurde auf eine besondere Eichung mit jedem einzelnen Gas verzichtet und in allen Fällen als Druck derjenige Wert angegeben, der sich aus der Stromanzeige des Manometers in Verbindung mit der durch Vergleich mit dem MCLEOD-Manometer erhaltenen Eichkurve für Luft ergibt. Es wird also ein äquivalenter Luftdruck angegeben, ähnlich wie dies auch bei der Untersuchung des Endvakuums von Öldiffusionspumpen mit Hilfe des Glühkathodenmanometers üblich ist [11]. Die wahren Werte des Druckes dürften in unserem Fall höchstens um den Faktor 2 von äquivalenten Luftdruck abweichen.

³ Mit Ausnahme von C_6H_6 , siehe Abschnitt II, 3.

Da sich im Kaltkathoden-Manometer ebenso wie im Versuchsrohr beim Betreiben mit zersetzbaren Füllgasen Schichten abscheiden, die die Eichdaten verändern, wurde das Manometer bei durchströmendem Gas nur solange in Betrieb gehalten, wie zur raschen Ablesung des Stromes erforderlich ist. Kohlenstoffhaltige Abscheidungen lassen sich jedoch auf die Dauer nicht vermeiden. Jedoch reinigen sich die Elektroden von diesen Abscheidungen wieder, wenn man das Manometer längere Zeit z. B. in Luft von 10^{-3} Torr brennen läßt. Die Abscheidung wird dann oxydiert. Anders aber liegen die Verhältnisse beim Arbeiten mit SiH_4 . In diesem Falle bilden sich SiO -Schichten⁴ auf den Elektroden, die durch Brennen der Entladung in einer Luftatmosphäre nicht entfernt werden können. Betreibt man aber die Entladung einige Stunden in einer H_2 -Atmosphäre von etwa 10^{-3} Torr, so werden die SiO -Schichten wieder abgebaut, indem flüchtige Si-Wasserstoffverbindungen entstehen. Die soeben beschriebenen Erscheinungen machten es notwendig, die Eichkurve des Manometers des öfteren durch Vergleich mit dem MCLEOD-Manometer zu kontrollieren.

3. Die verwendeten Gase

Das Methan stand als technisches Produkt zur Verfügung, das sich von seinen Verunreinigungen O_2 , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 durch Leiten über glühenden Pt-Asbest und anschließend durch eine auf -160°C gekühlte Falle weitgehend befreien ließ.

Das Acetylen wird aus CaC_2 und Wasser entwickelt. Die Verunreinigungen H_2S , PH_3 , P_2H_4 werden durch Durchleiten des Gases durch salzaure Sublimatlösung (P_2H_4 , PH_3) und durch kupfernitrathaltige konz. HNO_3 (H_2S) ausgewaschen. Anschließend wird das Gas zwecks Trocknung durch NaOH , KOH und durch eine auf -50°C gekühlte Falle geleitet.

Das Benzol ist ein chemisch reines handelsmäßiges Produkt, das vor Verwendung im Vakuum gründlich ent gast wird.

Der Siliciumwasserstoff wird nach STOCK [19] hergestellt. Es wird zunächst aus Mg- und SiO_2 -Pulver Mg_2Si und daraus durch Zugabe von 10%-iger HCl das bei Raumtemperatur gasförmige SiH_4 entwickelt. Die zuletzt genannte Reaktion geschieht in einer besonderen Apparatur, die vor Beginn der SiH_4 -Entwicklung einige Stunden lang von getrocknetem und von O_2 befreitem Wasserstoff durchströmt wird. Diese Maßnahme hat den Zweck, den Sauerstoff der Luft zu entfernen, mit dem die entstehenden Si-Wasserstoffe explosionsartig reagieren können. Daher ist beim Arbeiten mit SiH_4 große Vorsicht geboten. Das entstehende SiH_4 wird zwecks Entfernung von HCl -Dämpfen durch Waschflaschen und zur Trocknung durch mehrere CaCl_2 -Türme geleitet und dann in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert. Das dargestellte Gas enthält nach STOCK außer SiH_4 noch Anteile an weiteren Silanen (Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10}). Die Darstellung des Borwasserstoffes er-

⁴ Vgl. die folgende Arbeit.

folgt ganz analog zu derjenigen des SiH_4 , nur mit dem Unterschied, daß an Stelle des Mg_2Si jetzt Magnesiumborid als Ausgangssubstanz verwendet wird (STOCK).

Mit den so gewonnenen Substanzen werden verschiedene, zuvor auf Hochvakuum ausgepumpte Glasbehälter einer Gasvorratsapparatur gefüllt. Diese Apparatur steht über ein Ballastgefäß und die erwähnte Kapillare mit dem Entladungsrohr in Verbindung. In das Ballastgefäß wird das jeweils zu untersuchende Füllgas übergeleitet und sein Druck (5 bis 50 Torr) so eingestellt, daß im Entladungsrohr bei saugender Pumpe der gewünschte Druck erreicht wird. Soll das Füllgas gewechselt werden, so evakuiert man zuvor das Ballastgefäß über eine Umgehungsleitung parallel zur Kapillaren.

4. Messung der Massendicke

Der Bereich der Schichtdicken, mit dem wir es in der Übermikroskopie zu tun haben, liegt zwischen 10 Å und 1000 Å. Die Messung solcher Schichtdicken kann z. B. erfolgen a) durch die Vielstrahl-Interferenz-Methode von TOLANSKY [21] oder b) durch die Methode der Kleinwinkel-Elektronenstreuung [5]. Wir entschieden uns für die an zweiter Stelle genannte Methode. Sie liefert zwar zunächst nicht die Schichtdicke, sondern die Massendicke (= Dicke \times Dichte), so daß sich die Schichtdicke erst nach Bestimmung der Dichte ergibt. In der Elektronenmikroskopie spielt aber die Massendicke bei Fragen des Kontrastes, des Auflösungsvermögens und der Wiedergabetreue eines Abdruckes eine entscheidende Rolle, so daß wir im folgenden zur Charakterisierung der Schicht meistens deren Massendicke angeben werden.

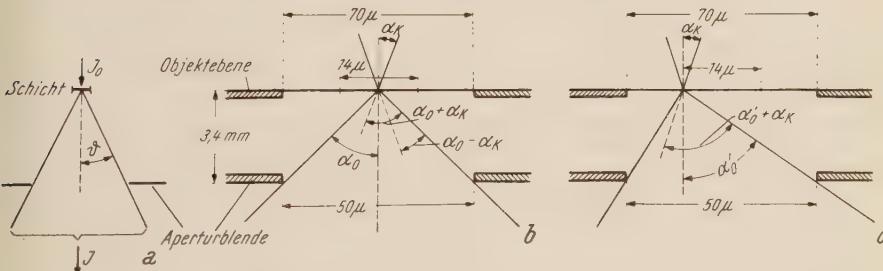


Abb. 3. Zur wirksamen bildseitigen Objektivapertur bei der Bestimmung der Massendicke von Schichten durch Elektronenstreuung im Übermikroskop

Die Methode sei an Hand von Abb. 3 erläutert. Trifft ein Elektronenstrahl der Stromstärke J_0 auf die Schicht, so werden die Elektronen in der Schicht gestreut und es ergibt sich nach der Streuung eine bestimmte Winkelverteilung der Stromdichte. Diese Streuverteilung, die von der Strahlspannung und den Eigenschaften der Schicht (Massendicke, Atomgewicht, Ordnungszahl, Ionisierungsarbeit und Elektronendichteverteilung im Atom) abhängt, ist von VON BORRIES [17] und später genauer von F. LENZ [16] berechnet und von HAEFER [10]

experimentell für den Fall von Kohlenstoffschichten weitgehend bestätigt worden⁵. Die Massendicken sind in unserem Fall so gering, daß ein Elektron des Strahles hoher Beschleunigungsspannung (40 bis 100 kV) im Mittel nicht mehr als einige Male elastisch, bzw. unelastisch auf ein Atom der Schicht stößt. Daher sind Verluste hinsichtlich der Zahl der Strahl-Elektronen (Absorption) nicht vorhanden und die Stromstärke hinter der Schicht ist gleich der Stromstärke vor der Schicht. Dabei ist allerdings der Einfluß der durch die Strahlelektronen in der Schicht ausgelösten Sekundärelektronen auf die Streuverteilung nicht berücksichtigt.

Ordnet man nun hinter der Schicht eine Blende an (Abb. 3 a), so ist der durch diese Blende tretende Elektronenstrom J bei hinreichend kleinem Öffnungswinkel ϑ gegeben durch

$$\frac{J}{J_0} = e^{-\frac{\gamma x}{\gamma x'} f(\vartheta, U_0, \dots)}. \quad (1)$$

Hierin bedeuten x die Dicke und γ die Dichte der Schicht. Die Funktion f ist vom Öffnungswinkel ϑ , der Strahlspannung U_0 und den übrigen oben genannten Eigenschaften der Schicht abhängig. Für die Größe $\gamma x'$, die als Aufhellungsdicke bezeichnet wird, ergibt sich nach LENZ [16]

$$\gamma x' = \frac{6 \pi a_H^2}{150 N_L} \frac{A U_0}{Z \Theta} \frac{1 + 0,983 \cdot 10^{-6} U_0}{(1 + 1,966 \cdot 10^{-6} U_0)^2}, \quad (2)$$

wobei a_H = BOHRscher Wasserstoffradius = 0,529 Å, N_L = LOSCHMIDT-sche Zahl, A = Atomgewicht, Z = Ordnungszahl, $\Theta = \int_0^\infty \varrho(r) r^2 \cdot 4\pi r^2 dr$

mit $\varrho(r)$ = Elektronendichte im Abstand r vom Atommittelpunkt nach HARTREE.

Das Verhältnis J/J_0 läßt sich nun besonders einfach mit dem Übermikroskop (ÜM) messen, indem man als Auffänger für die Schicht eine 7-Lochblende benützt und den Strahlstrom einmal durch die Schicht und anschließend durch eine freie Bohrung dieser Blende hindurch treten läßt (Abb. 4) und jedesmal den zugehörigen Strom bestimmt. Die freie Bohrung wird dabei in der Weise erzeugt, daß man die Folie über einer der sieben Bohrungen der Objektträgerblende mit Hilfe einer im Mikromanipulator eingespannten feinen Spitzt durchsticht. Durch Verschieben der 7-Lochblende mit Hilfe der Objektischverschiebung des ÜM kann der Elektronenstrahl entweder die freie Bohrung oder eine der übrigen, mit der Schicht belegten Bohrungen durchsetzen. Diese Verschiebung des Objektes läßt sich auf dem Zwischenbildschirm gut verfolgen, und es ist zur leichteren Orientierung bei der Verschiebung

⁵ Anmerkung bei der Korrektur: Vergl. hierzu auch die während der Drucklegung erschienene Arbeit von W. LIPPERT, Optik **13**, 506, 1956 und die dort genannten weiteren Literaturstellen.

zweckmäßig, in allen Fällen bei der mittleren der sieben Bohrungen die Folie durchstochen zu haben. Das Objektiv des ÜM wird so eingestellt, daß man ein scharfes Bild auf dem Leuchtschirm erhält. Es ergibt sich dadurch der große Vorteil, daß man die Gleichmäßigkeit der Schicht kontrollieren und zu Fehlmessungen führende Objektstellen wie Löcher, Risse, Blasen im Kollodiumfilm oder Verunreinigungen vermeiden kann.

Der Strahlverlauf im Siemens-Übermikroskop ÜM 100 (Abb. 5) bei einer unter den genannten Bedingungen durchgeföhrten Messung der Durchlässigkeit J/J_0 ist bekannt [2, 20, 18]. Bei der Strahlspannung $U_0 = 80$ kV z. B. entwirft das Objektiv vom Rand der Objektträgerblende (70 μ Durchmesser) auf dem Zwischenbildschirm ein Bild von 20 mm Durchmesser. Die Bohrung im Zwischenbildschirm wirkt als

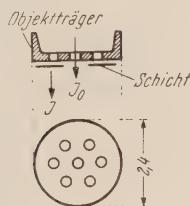


Abb. 4. Übermikroskopischer Objektträger (7-Lochblende) mit Collodiumfolie als Aufänger für die entstehenden Schichten. Die Schicht auf der mittleren Bohrung ist durchgestochen, um die Durchlässigkeit J/J_0 für Elektronen bestimmen zu können

Bereich des Objektes auf 14 μ Durchmesser. Die Aperturblende von 50 μ Durchmesser im Abstand 3,4 mm vom Objekt begrenzt den objektseitigen Öffnungswinkel des Objektivs auf $\alpha_0 = 7,4 \cdot 10^{-3} = 0,42^\circ$. Die Kondensorapertur α_k beträgt etwa $2 \cdot 10^{-3} = 0,11^\circ$. Aus Abb. 3 b erkennt man: Von den Elektronen, die die Mitte des wirksamen Objektbereichs durchsetzen, gelangen diejenigen *sämtlich* am Endbildleuchtschirm zur Messung, die um Winkel kleiner als $\alpha_0 - \alpha_k = 5,4 \cdot 10^{-3}$ gestreut werden. Es kann aber auch noch ein gewisser Teil derjenigen Elektronen zum Endbildleuchtschirm gelangen, die um $\alpha_0 + \alpha_k = 9,4 \cdot 10^{-3}$ aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt werden. Betrachten wir nun noch den Rand des wirksamen Objektbereiches (Abb. 3 c), so ergibt sich: Die nicht gestreuten Elektronen gelangen

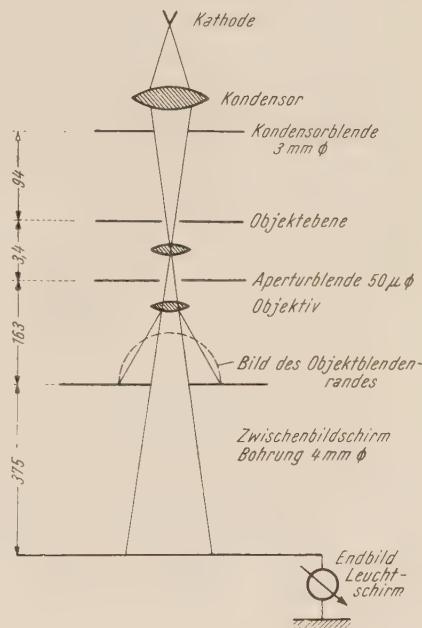


Abb. 5. Zum Strahlengang im Siemens-Übermikroskop ÜM 100

Bildfeldblende und begrenzt den auf dem Leuchtschirm abgebildeten

sämtlich zur Messung und im günstigsten Falle diejenigen, die um $\alpha_0' + \alpha_* = 11,4 \cdot 10^{-3}$ gestreut werden. Es ergibt sich somit eine wirksame bildseitige Objektivapertur, die zwischen den genannten Extremwerten $5,4 \cdot 10^{-3}$ und $11,4 \cdot 10^{-3}$ liegt. Diese Überlegung wird dadurch bestätigt, daß HAEFER [10] nach einem hier nicht zu erörternden Verfahren den Wert $7,6 \cdot 10^{-3}$ bei Verwendung von 80 kV Beschleunigungsspannung fand.

Die wahrscheinlichsten Streuwinkel für die elastische Einzelstreuung liegen bei den hier verwendeten Strahlspannungen und Massendicken im Bereich 10^{-3} bis 10^{-2} . Für die unelastische Einzelstreuung liegen die wahrscheinlichsten Streuwinkel um eine Größenordnung niedriger. Daher kommt es, daß die bei der Messung gefundene Schwächung des Stromes im wesentlichen daher führt, daß infolge der elastischen Streuung ein Teil der Elektronen so stark abgelenkt wird, daß er außerhalb der Aperturblendenöffnung fällt.

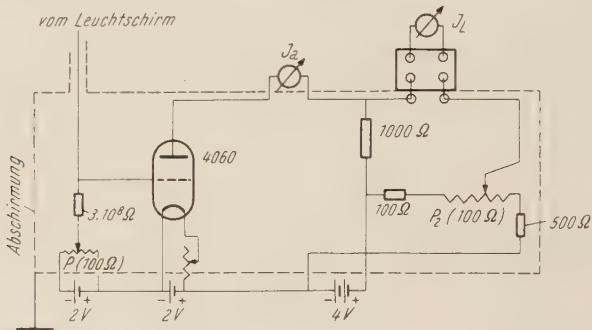


Abb. 6. Strahlstrommeßeinrichtung

Zur Messung der Strahlstromstärke wurde der üblicherweise mit der ÜM-Röhre metallisch verbundene Endbildleuchtschirm isoliert aufgebaut und eine flexible Zuleitung zum Endbildleuchtschirm durch eine Metallglaseinschmelzung im Endbildtubus herausgeführt. Der zum Leuchtschirm gelangende Strom wird dann über einen Hochohmwiderstand von $3,1 \cdot 10^8 \Omega$ zur Erde (Mikroskopröhre) abgeleitet und der Spannungsabfall an diesem Widerstand bestimmt. Da es in unserem Fall nur auf die Bestimmung des Verhältnisses J/J_0 ankommt, kann der Einfluß der Sekundärelektronenemission am Leuchtschirm unberücksichtigt bleiben.

Der Spannungsabfall am Hochohmwiderstand wird mit Hilfe einer Elektrometerröhre (Philips 4060) nach der Schaltung Abb. 6 gemessen. Dabei wird in einer Kompensationsschaltung mittels eines Lichtmarkengalvanometers ($6 \cdot 10^{-9}$ A/Skt) die Anodenstromänderung dieser Röhre bestimmt, die der Stromstärke am Leuchtschirm proportional ist.

Den Strahlstrom J_0 durch die leere Bohrung der Objektträgerblende wählt man durch Einstellung von Kondensorstrom. Wechselspannung

und Heizspannung der Kathode des ÜM derart, daß das Lichtmarkengalvanometer den Vollausschlag J_L zeigt. Dann ist $J_0 = 9 \cdot 10^{-12} \text{ A}$. Wird nun die Folie in den Strahlengang geschoben, so geht der Strom im Galvanometer auf J_L' zurück und es ist die Durchlässigkeit der Folie $J/J_0 = J_L'/J_L$.

Die Genauigkeit der Messung von J/J_0 ist durch nicht zu vermeidende zeitliche Schwankungen gegeben. Diese haben folgende Ursachen: a) Änderungen der Emission der Glühkathode des ÜM, die sich besonders dann störend bemerkbar machen, wenn die Kathode schon weitgehend abgebrannt ist. Deshalb ist es zweckmäßig, nach Möglichkeit neue Kathoden zu verwenden. b) Aufladungen des Isolators, über den die Hochspannung zum ÜM eingeführt ist. Kurzzeitige Entladungen zwischen diesem Isolator und der diesen umgebenden, geerdeten Wanne können sich in ruckartigen Schwankungen insbesonders bei den höchsten verwendeten Spannungen 80 und 100 kV äußern. Es ist daher nötig, den Isolator und die umgehende Wanne sehr sorgfältig zu reinigen. c) Die Emission der Elektrometerröhre, die eine Oxydkathode hat, schwankt. d) Die Widerstände im Anoden- und Gitterkreis der Röhre erwärmen sich und bewirken zeitliche Veränderungen der Emission. Die unter c) und d) genannten Erscheinungen lassen sich in ihrer Auswirkung dadurch weitgehend einschränken, daß man die Strommeßeinrichtung etwa 1/2 Stunde vor Beginn der Messung einschaltet.

An jeder Objekträgerblende wurden sechs Messungen von J/J_0 ausgeführt, indem man den Elektronenstrahl der Reihe nach die leere Bohrung, dann die erste Bohrung mit Schicht, wieder die leere Bohrung, dann die zweite Bohrung mit Schicht, dann erneut die leere Bohrung usw. bis zur sechsten Bohrung mit Schicht durchsetzen ließ. Die Einzelmessungen von J/J_0 für jede Bohrung liegen um ihren Mittelwert in einem Bereich von etwa $\pm 3\%$, so daß der Mittelwert auf etwa 2% genau ist.

Wie erwähnt, wird die Schicht auf einer Kollodiumfolie niedergeschlagen. Diese Folie schwächt den Strahlstrom bei $U_0 = 80 \text{ kV}$ auf 0,9 seines ursprünglichen Wertes. Die Durchlässigkeit der Schicht allein kann man nun dadurch erhalten, daß man die Durchlässigkeit von Schicht + Kollodiumfolie durch die Durchlässigkeit der Kollodiumfolie allein dividiert. Es ist aber mit Rücksicht auf die Meßgenauigkeit zweckmäßiger, die Durchlässigkeit der Schicht allein dadurch zu bestimmen, daß man im Anschluß an die Erzeugung der Schicht in der Gasentladungsapparatur die Kollodiumfolie durch Tempern bei 200° C an Luft entfernt [12]. Eine Kontrolle auf Grund von Durchlässigkeitsmessungen an verschiedenen Objekträgerblenden der gleichen Charge zeigte, daß die Durchlässigkeit der getemperten Schichten tatsächlich um 10% (bei 80 kV) höher liegt als diejenige der nicht getemperten. Die Durchlässigkeit wurde daher in allen Fällen an freitragenden Schichten bestimmt.

Auf die Möglichkeit einer besonderen Fehlerquelle ist noch hinzuweisen. Es ist dies die Abscheidung von Kohlenstoff auf den zu unter-

suchenden Schichten während der Elektronenbestrahlung im ÜM. Diese Erscheinung hat ihre Ursache in der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen aus Dichtungsfetten und gegebenenfalls dem Treibmittel der Pumpe [11]. Das zur Verfügung stehende Siemens-Übermikroskop ÜM 100 hat jedoch eine Hg-Diffusionspumpe mit einer Falle für flüssige Luft und außerdem, im Gegensatz zu älteren Geräten, eine „fettlose“, das heißt nur mit Gummiringdichtungen versehene Objektschleuse, die des öfteren gründlich gereinigt wurde. Bei der Strahlstromdichte von $6 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, wie sie bei unseren Versuchen vorlag, werden in unserem Gerät bei $U_0 = 80 \text{ kV}$ $5 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \text{ h}$ Kohlenstoff abgeschieden. Da die Messung an einer Objektträgerblende nur etwa drei Minuten dauert, ist der Einfluß der Kohlenstoffanlagerung gegenüber der ohnehin vorhandenen, oben genannten Unsicherheit zu vernachlässigen.

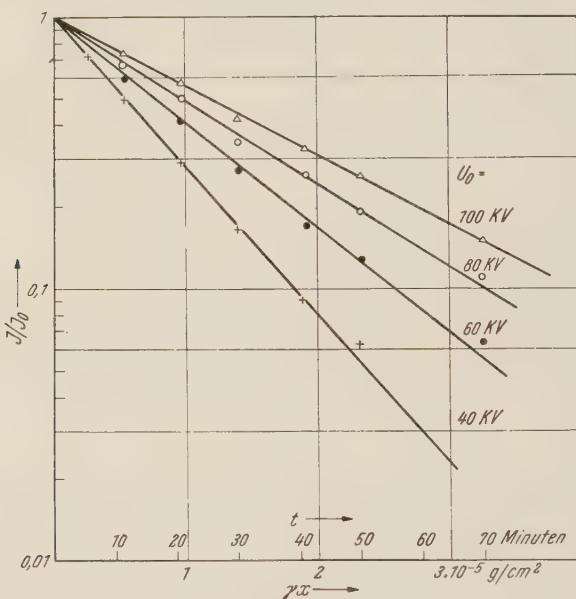


Abb. 7. Gradationskurven für Kohlenstoffschichten bei verschiedenen Strahlspannungen

Um die beschriebene Anordnung für die Messung der Massendicke zu eichen, geht man folgendermaßen vor: In der Gasentladungsapparatur läßt man unter gegebenen Bedingungen auf drei Objektträgerblenden, die auf der Anode auf den Marken 4, 5 und 6 cm liegen, eine Schicht aufwachsen und bestimmt die Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Abb. 7, Abszissenmaßstab: Zeit). In dieser Abbildung sind die Mittelwerte der Durchlässigkeiten der drei Blenden eingetragen. Die Messungen, die für die Strahlspannungen⁶ $U_0 = 40, 60, 80, 100 \text{ kV}$

⁶ Es sind hier die Nennwerte der Strahlspannungen des ÜM 100 angegeben. Eine Nacheichung dieser Werte ist nicht erfolgt.

ausgeführt wurden, zeigen, daß das theoretische Exponentialgesetz (Gl. 1) erfüllt ist. Die Bedingungen in der Gasentladungsapparatur bei diesem Versuch sind: Füllgas C_6H_6 , Druck $1 \cdot 10^{-3}$ Torr, magnetische Induktion 250 Gauß (Gleichfeld), Stromstärke $i = 2$ mA, Spannung am Rohr $U = 650$ V. Wie man aus dem Erfülltsein des Exponentialgesetzes schließen kann und wie auch die weiteren Versuche es bestätigen, ist die pro Zeiteinheit abgeschiedene Massendicke konstant. Daher können wir, um eine für eine Wägung ausreichende Massendicke zu erhalten, in einem weiteren Versuch die Anode mit einem sehr eng anliegenden Platinzylinder umgeben und die Entladung unter den gleichen Bedingungen wie im ersten Versuch betreiben. Der Platinzylinder reicht von den Marken 4 bis 6 cm auf der Anode. Läßt man den Versuch vier Stunden lang bei 650 V und 2 mA laufen, so erhält man eine Schichtabscheidung von $109 \cdot 10^{-6}$ g/cm² $\pm 10\%$. Die angegebene Unsicherheit von 10% ist die Spanne, innerhalb deren dieses Versuchsergebnis zu reproduzieren ist. Die Wägungen erfolgten mit der Mikro-Torsions-Schnellwage nach G. GORBACH [3]. Um sicher zu sein, daß die Schicht auf dem Platinzylinder die gleiche Beschaffenheit hat wie die Schicht auf den Blenden bei der Messung der Durchlässigkeit, wurde der Platinzylinder mit der Schicht im Endbildtubus des ÜM fünf Minuten lang mit Elektronen der Beschleunigungsspannung $U_0 = 80$ kV und der Stromdichte 10^{-5} A/cm² bestrahlt und dabei gedreht. Es ergaben sich jedoch ohne und mit Elektronenbestrahlung die gleichen Massendicken innerhalb der durch die Wägung gegebenen Unsicherheit.

Mit dem Ergebnis der Wägung läßt sich nun die Abszisse der Abb. 7 in Einheiten der Massendicke umrechnen. Der so erhaltene Zusammenhang zwischen Durchlässigkeit und Massendicke wird Gradationskurve genannt.

Mit Hilfe dieser Gradationskurve läßt sich nun umgekehrt aus einer Messung der Durchlässigkeit die Massendicke, wie folgt, bestimmen. Nach Gl. (1) ist

$$\gamma x = A \cdot 10 \lg \frac{J_0}{J}, \quad (3)$$

wo A bei gegebenem Strahlengang im ÜM eine nur von der Strahlspannung und dem Schichtmaterial abhängige Konstante ist. Aus den Messungen Abb. 7 ergeben sich für Kohlenstoffschichten⁷ folgende Werte für A :

U_0 (kV)	A (10^{-5} g/cm ²)	γx für $J/J_0 = e^{-1}$ (10^{-5} g/cm ²)	$\gamma x'$ nach Gl. (2) (10^{-5} g/cm ²)	$\frac{\gamma x'}{\gamma x \text{ für } J/J_0 = e^{-1}}$
40	1,80	0,75	0,905	1,16
60	2,52	1,09	1,287	1,18
80	3,20	1,39	1,631	1,18
100	3,95	1,70	1,947	1,15

⁷ Die in C_6H_6 entstehenden Schichten sind ein Kohlenwasserstoff-Polymerisat. Durch die Bestrahlung mit Elektronen im ÜM werden sie aber in reinen Kohlenstoff umgewandelt, wie KÖNIG [14] gezeigt hat.

Außerdem ist in die Tabelle noch die Massendicke für $J/J_0 = e^{-1} = 0,368$ eingetragen, und zum Vergleich dazu die Aufhellungsdicke $\gamma x'$ nach Gl. (2), wobei $A = 12$, $Z = 6$, $\Theta = 4,64 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [16] gesetzt wurde. Man sieht, daß die Massendicke, die den Strahlstrom auf $1/e$ seines Wertes schwächt, 17% geringer ist als die Aufhellungsdicke. Wären nur elastische Stöße vorhanden, so wären beide Werte einander gleich. Die 17% Unterschied röhren von den unelastischen Stößen der Elektronen im Innern der Schicht her. Damit ist unsere oben gemachte Aussage quantitativ belegt.

Die untere Erfassungsgrenze für Massendicken ist durch die Gleichung

$$\Delta \gamma x = A \cdot 0,434 \frac{\Delta J/J_0}{J/J_0}$$

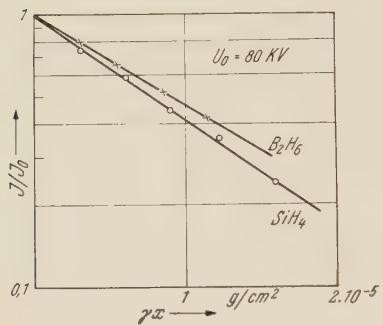


Abb. 8. Gradationskurven für aus SiH_4 und B_2H_6 gebildete Schichten bei der Strahlspannung $U_0 = 80 \text{ kV}$

$J/J_0 = 0,9$, so ergibt sich $\Delta \gamma x = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ g/cm}^2$. Bei einer Dichte $\gamma = 1,5 \text{ g/cm}^3$ lassen sich daher Schichtdickenunterschiede von 17 \AA nachweisen. Damit hat die beschriebene Methode etwa die gleiche untere Erfassungsgrenze wie die interferometrische Methode von TOLANSKY [21]. Beide Methoden dürften zur Zeit die empfindlichsten Methoden der Schichtdickenmessung sein⁸.

Genau so, wie soeben beschrieben, wurde mit aus SiH_4 und B_2H_6 hergestellten Schichten vorgegangen. Abb. 8 zeigt die Gradationskurve — allerdings nur für 80 kV, da sämtliche Bestimmungen der Durchlässigkeit bei dieser Strahlspannung ausgeführt wurden. Ein Vergleich der Ergebnisse mit der Theorie ist hier leider zur Zeit nicht möglich, da die entsprechenden Werte Θ nicht bekannt zu sein scheinen. Die Werte A nach Gl. (3) bei $U_0 = 80 \text{ kV}$ sind für SiH_4 : $A = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2$ und für B_2H_6 : $A = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2$.

5. Kennlinien der Entladung

Bevor wir zu den Versuchen über die Abscheidung von Schichten übergehen, ist es nötig, den Zusammenhang zwischen den vier Bestimmungsgrößen der Entladung — Spannung U , Strom i , magne-

⁸ Es sei in diesem Zusammenhang auf die nach Abschluß der vorliegenden Arbeit von M. AUWÄRTER, R. HAEFER und P. RHEINBERGER [1] ausgearbeitete Methode der Schichtdickenmessung mit Hilfe optischer Interferenzfilter hingewiesen, die mit den theoretisch begründeten [4] und auch experimentell nachgewiesenen unteren Erfassungsgrenze von 3 \AA wohl den derzeitigen Rekord unter den Phasenkontrastverfahren zur Schichtdickenmessung halten dürfte.

tische Induktion B und Druck ρ — bei den einzelnen Füllgasen kennenzulernen. Diesen Zusammenhang stellen wir durch die Kennlinien $U = f(B)$ bei gegebenen Werten von i und ρ dar. Wir haben dabei die beiden Fälle: magnetisches Gleich- und Wechselfeld zu unterscheiden. Ein Beispiel für diese beiden Fälle geben die Abb. 9 und 10, die mit C_6H_6 als Füllgas bei $3 \cdot 10^{-4}$ Torr gemessen wurden.

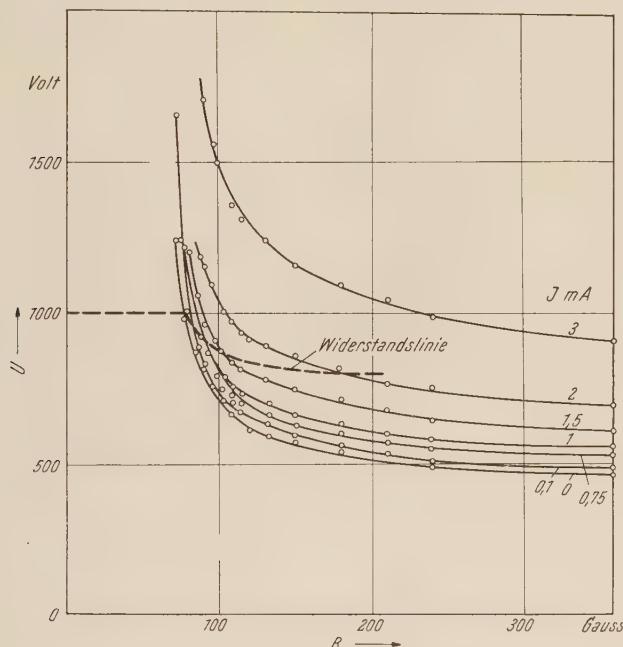


Abb. 9. U - B -Kennlinien für verschiedene Stromstärken in der Entladung in C_6H_6 bei $p = 3 \cdot 10^{-4}$ Torr.
Magnetisches Gleichfeld

Vergleichen wir in beiden Abbildungen die bei $i = 0$ (Zündung) gemessenen Kennlinien, so erkennen wir, daß letztere miteinander übereinstimmen. Es ist also für den Wert der Zündspannung gleichgültig, ob ein magnetisches Gleichfeld oder ein Wechselfeld, dessen Amplitude den Wert des Gleichfeldes hat, verwendet wird. Dieses Verhalten, das solange zu beobachten ist, wie die Elektronenlaufzeit klein gegen die Dauer einer Halbwelle des Magnetfeldes ist, das heißt bis zu Drucken von 10^{-5} Torr herab, entspricht völlig der Erwartung [8].

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir die Entladung stationär brennen lassen. Dann liegen bei gegebenem Strom die U — B -Kennlinien für das Wechselfeld höher als diejenigen für das Gleichfeld. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes haben wir zu beachten, daß infolge des wechselnden Magnetfeldes auch der Strom in der Entladung und die Spannung am Rohr zeitlich nicht mehr konstant sind. Die Anzeigen

auf den Gleichstrominstrumenten für Spannung und Strom sind lineare zeitliche Mittelwerte. Dies sei an einem Beispiel erläutert. Wir betrachten die Kennlinien für das magnetische Gleichfeld Abb. 9 und fragen nach dem Zusammenhang zwischen i , U und B für den Fall, daß aus dem Gleichrichtergerät eine Spannung $U_0 = 1000$ V entnommen und über einen Begrenzungswiderstand $R = 100 \text{ k}\Omega$ (vgl. Abschnitt I, 1)

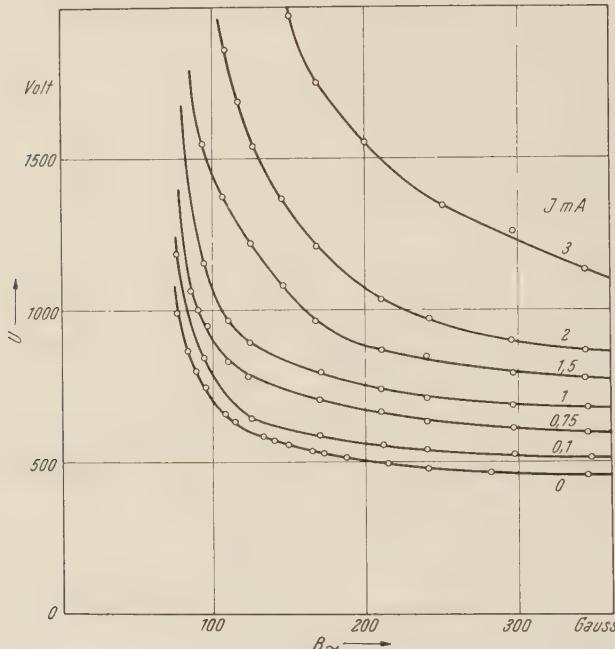


Abb. 10. U - B -Kennlinien für verschiedene Stromstärken in der Entladung in C_6H_6 bei $p = 3 \cdot 10^{-4}$ Torr.
Magnetisches Wechselfeld (50 Hz)

an das Rohr angeschlossen wird. Da $U = U_0 - iR$ ist, ergibt sich für den gesuchten Zusammenhang zwischen i , U , B , die strichliert in das Kennlinienfeld der Abb. 9 eingezeichnete Widerstandslinie. Der zu einem bestimmten Punkt der Widerstandslinie gehörige Wert i ist derjenige, der der U - B -Kennlinie entspricht, die die Widerstandslinie in diesem Punkt schneidet. Da wir mit einer Luftspule arbeiten, nehmen wir einen sinusförmigen zeitlichen Verlauf der magnetischen Induktion an. Daher können wir die jedem Zeitpunkt t zugehörigen Werte U und i aus Abb. 9 abgreifen. Das Ergebnis für die erste Viertelwelle der Induktion zeigt Abb. 11, und zwar für den Fall, daß die Amplitude des Wechselfeldes $B_{max} = 200$ G ist. Bilden wir nun durch graphische Integration die zeitlichen Mittelwerte von Strom und Spannung, so erhalten wir $\bar{U} = 850$ V und $\bar{i} = 1,38$ mA. Stellt man nun andererseits im Experiment ein magnetisches Wechselfeld mit $B_{max} = 200$ G und

eine Spannung $\bar{U} = 850$ V ein, so mißt man $\bar{i} = 1,40$ mA in Übereinstimmung mit unserer Überlegung. Ist das Magnetfeld hingegen ein

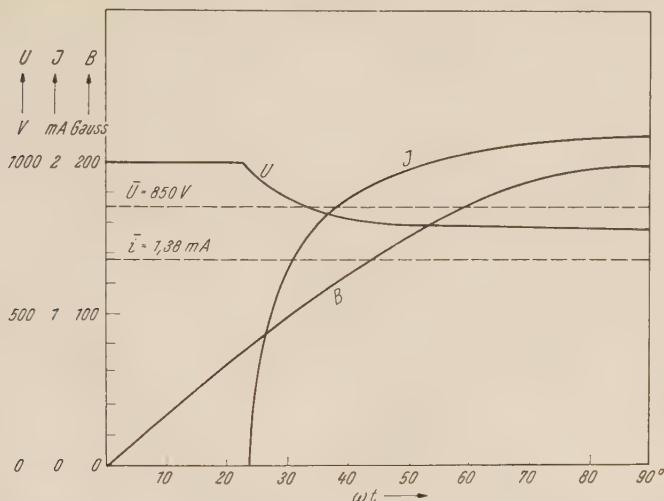


Abb. 11. Zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens bei magnetischem Gleich- und Wechselfeld: Zeitlicher Verlauf von magnetischer Induktion, Spannung und Strom, berechnet aus der Widerstands- und den U - B -Kennlinien in Abb. 9

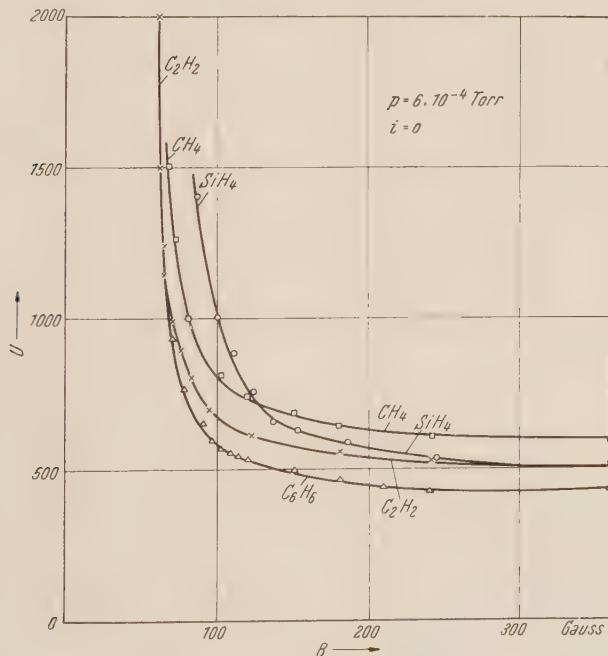


Abb. 12. Zündkennlinien bei den Füllgasen CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , SiH_4 und $p = 6 \cdot 10^{-4}$ Torr

Gleichfeld, so wird bei $B = 200$ G und $i = 1,40$ mA nur eine Spannung von 660 V benötigt. Der Unterschied in den Spannungen röhrt daher, daß die Entladung beim Wechselfeld während etwa ein Viertel der Periodendauer keinen Strom führt. Es ist noch zu bemerken, daß — wie eine einfache Rechnung zeigt — die Einflüsse des kapazitiven Stromes und der Rückwirkung des Elektronenringstromes in der Entladung auf die magnetische Induktion zu vernachlässigen sind, so daß im vorliegenden Fall von dem Verhalten bei magnetischem Gleichfeld auf dasjenige bei magnetischem Wechselfeld geschlossen werden darf.

In welcher Weise sich bei gegebenem Füllgas und gegebenem Strom die Kennlinien bei Veränderung des Druckes verschieben, ist früher [5] am Beispiel des CH_4 gezeigt worden. Da sich in dieser Hinsicht alle hier untersuchten Füllgase etwa gleichartig verhalten, wollen wir in dieser Arbeit nicht näher auf die Druckabhängigkeit der $U - B$ -Kennlinien eingehen. Daß überhaupt hinsichtlich der Daten der Entladung bei den verschiedenen hier untersuchten Füllgasen keine erheblichen Unterschiede bestehen, soll durch Abb. 12, wo die $U - B$ -Kennlinien für $i = 0$ (Zündung) bei gegebenem Druck gezeigt sind, belegt werden.

II. Gesetzmäßigkeiten des Schichtenwachstums

1. Verteilung der Massendicke über die Anode und über die Kathode

Ordnet man auf den Rillen der Anode und der Kathode an jeder cm-Marke einen Objektträger an und läßt die Entladung bei konstant gehaltenen Bedingungen eine gewisse Zeit lang brennen, so gewinnt man ein Bild der Verteilung der Massendicke. Man bestimmt zu diesem Zweck die Massendicke auf jedem einzelnen Objektträger. Setzt man die Massendicke der in der Mitte der Rillen gelegenen Objektträger gleich 1, so erhält man die Kurven in Abb. 13. Die Versuche, die bei verschiedenen Füllgasen und bei verschiedenen Werten von Druck, Spannung, magnetischer Induktion und bei magnetischem Gleich- sowie Wechselfeld ausgeführt wurden, ergeben in allen Fällen etwa den gleichen Verlauf der Verteilungskurve. Dies gilt ferner sowohl für die auf der Anode wie für die auf der Kathode abgeschiedenen Schichten. Die gefundene Verteilung entspricht offenbar im Einklang mit den Ergebnissen des folgenden Abschnitts der Verteilung der Stromdichte über die Länge der Elektrodenanordnung.

Zur weiteren Untersuchung des Schichtenwachstums können daher nur Messungen miteinander verglichen werden, die sich auf den gleichen Ort der Anode, bzw. der Kathode beziehen. Es wurden daher im folgenden alle Messungen an je drei Objektträgerblenden ausgeführt, die in der Mitte (bei $z = 5$ cm) dicht nebeneinander lagen. Der Faktor, um den die Stromdichte an dieser Stelle größer ist als die mittlere Stromdichte, die aus Stromstärke und Elektrodenflächen berechnet wird, folgt aus den Abb. 13 a bis d zu, bzw. 1,47; 1,47, 1,58 und 1,49. Bei den Umrechnungen im folgenden ist der Mittelwert 1,50 gewählt worden. Verwendet man diesen Faktor auch für die Bestimmung der Strom-

dichte in der Mitte der *Kathode* (Abb. 13 *d*), so vernachlässigt man dabei den Anteil des Stromes, der zu den seitlichen Endflächen geht. An diesen

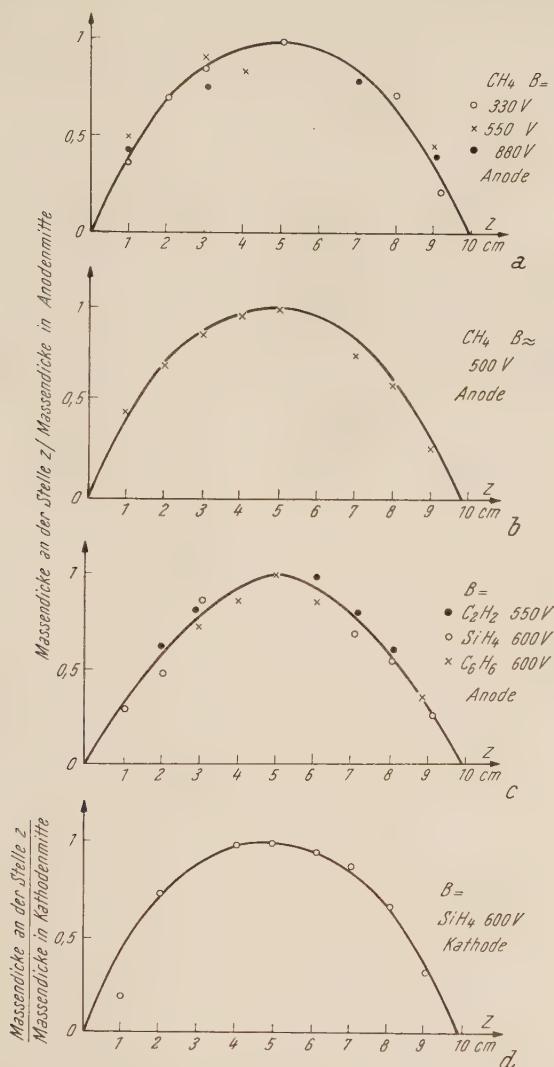


Abb. 13. Verteilung der abgeschiedenen Massendicke längs der Anode (*a* bis *c*) und längs der Kathode (*d*) bei verschiedenen Füllgasen und verschiedenen Bedingungen der Entladung

Endflächen waren keine Auffänger für entstehende Schichten angebracht, so daß nicht gesagt werden kann, wie groß der durch die erwähnte Vernachlässigung verursachte Fehler ist. Doch kann qualitativ aus der Verfärbung des Elektrodenmaterials an den Endflächen durch die Schichtabscheidung (Farben dünner Schichten) geschlossen werden,

daß die gemachte Vernachlässigung einen nur verhältnismäßig geringen Fehler (einige %) bewirkt.

Die Verteilungskurven lassen eine gewisse Streuung der Meßergebnisse erkennen. Diese Streuung ist am größten am Rande des Entladungsraumes (bei $z = 1$, bzw. 9 cm). Hier kann es sich zum Teil um Fehler in der Lage der Objektträger handeln, die dadurch entstanden, daß sich letztere beim Einbringen des Elektrodensystems in das Glasrohr etwas verschoben haben. Zum anderen beobachtet man aber auch Streuungen der Meßwerte bei Objektträgern, die dicht nebeneinander in der Mitte der Rillen liegen. Diese Streuungen, die $\pm 5\%$ betragen können, lassen sich zum Teil dadurch erklären, daß die Objektträger verschieden hoch sind. Es ist dann die Stromdichte an ihrer Oberfläche unterschiedlich groß. Jedoch übersteigen die beobachteten Streuungen gelegentlich das Maß der durch verschiedene Höhe der Objektträger erklärbaren Unterschiede in der Massendicke. Es kann sich hier möglicherweise um eine Wirkung unterschiedlicher Adsorptionseigenschaften der Auffänger handeln.

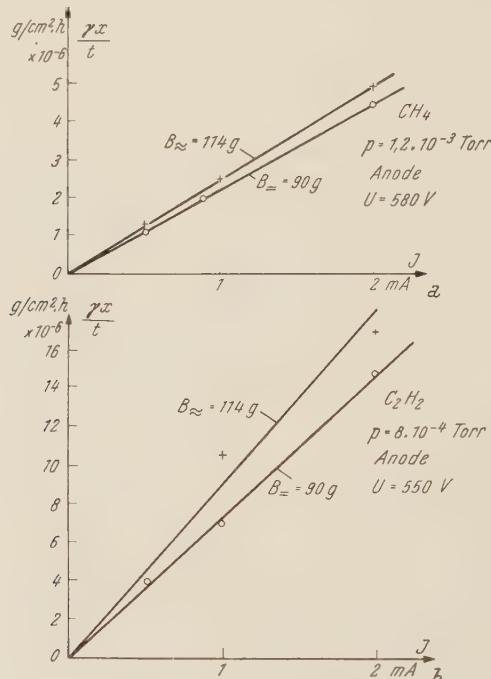


Abb. 14. Auf der Anode pro Stunde abgeschiedene Massendicke in Abhängigkeit von der Stromstärke bei magnetischem Gleich- und Wechselfeld (50 Hz). Füllgase: a) CH_4 , b) C_2H_2

2. Die abgeschiedene Massendicke in ihrer Abhängigkeit von der Stromdichte

Um den Einfluß der Stromstärke auf die abgeschiedene Massendicke zu untersuchen, führt man die Messungen bei gegebenen Werten

von U und ρ aus und stellt die Stromstärke dadurch auf einen gewünschten Wert ein, daß man entsprechend den Kennlinien (Abb. 9, 10) die magnetische Induktion verändert. Die Meßergebnisse, für die Abb. 14 und 15 als Beispiel dienen mögen, zeigen, daß die pro Zeit-einheit abgeschiedene Massendicke bei allen Füllgasen der Stromstärke

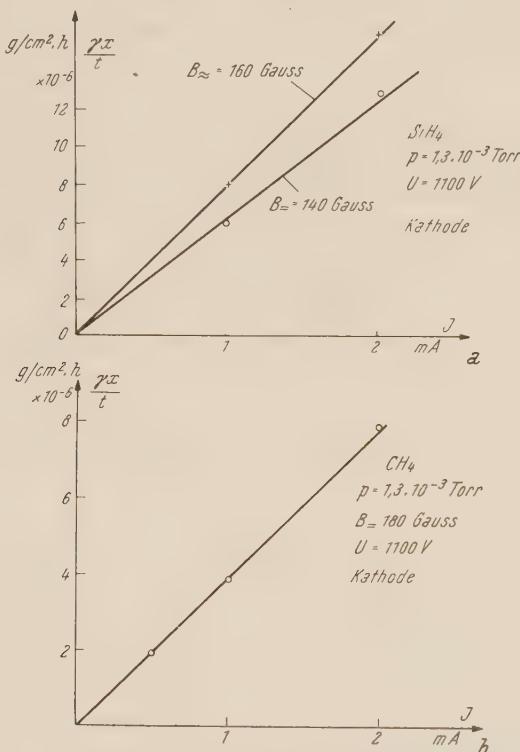


Abb. 15. Auf der Kathode pro Stunde abgeschiedene Massendicke in Abhängigkeit von der Stromstärke bei magnetischem Gleich- und Wechselfeld (50 Hz). Füllgase: a) SiH_4 , b) CH_4 (nur Gleichfeld)

proportional ist. Dies gilt sowohl für die auf der Anode wie für die auf der Kathode entstehenden Schichten. Ein Einfluß der zur Änderung der Stromstärke erforderlichen Änderung der magnetischen Induktion ist nicht erkennbar.

Vergleicht man die Ergebnisse bei magnetischem Gleichfeld mit denjenigen bei magnetischem Wechselfeld, so erkennt man, daß die entstehende Massendicke unter sonst gleichen Bedingungen beim Wechselfeld etwa 10 bis 20% größer ist als beim Gleichfeld. Dieser Befund läßt sich, wie folgt deuten: Beim Betreiben der Entladung im Wechselfeld ist die am Rohr liegende Spannung während des größten Teiles der Zeit, wo Strom fließt (Abb. 11), niedriger als der im Instrument ange-

zeigte zeitliche Mittelwert der Spannung⁹. Nach den Ergebnissen des übernächsten Abschnittes hängt aber die abgeschiedene Massendicke stark von der Spannung am Rohr ab, und zwar in dem Sinne, daß eine Erniedrigung der Spannung eine Erhöhung der Massendicke bewirkt. Nach Abb. 11 ist z. B. bei einem zeitlichen Mittelwert der Spannung von 850 V die Spannung während des Stromüberganges nur etwa 800 V. Die Ausbeutekurven Abb. 19 und 21 zeigen, daß einer derartigen Spannungsdifferenz tatsächlich ein Unterschied der Massendicke von 10 bis 20% entspricht.

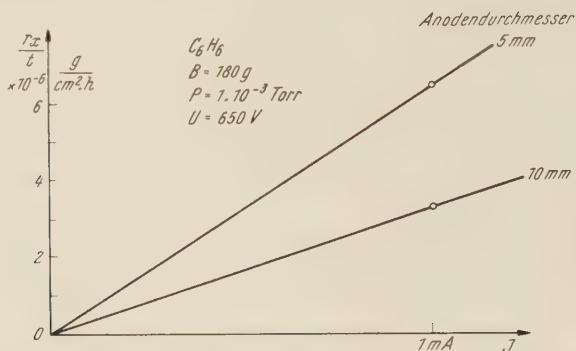


Abb. 16. Auf der Anode pro Stunde abgeschiedene Massendicke unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Anodendurchmessern. Füllgas C_6H_6

Um zu prüfen, ob die Massendicke der Schicht unter sonst gleichen Bedingungen der Stromdichte proportional ist, wurde eine Anode in die Elektrodenanordnung eingesetzt, die einen doppelt so großen Durchmesser (10 mm) hatte wie die sonst verwendete Anode. Ein Vergleich der Messungen an C_6H_6 bei $U = 650$ V und $\rho = 1,0 \cdot 10^{-3}$ Torr zeigt, daß die auf der Anode pro Zeiteinheit erzeugte Massendicke bei der 10 mm-Anode nur 1/2 mal so groß ist wie bei der 5 mm-Anode (Abb. 16). Damit ist die Proportionalität zwischen Massendicke und Stromdichte, sofern es sich um die Anode handelt, nachgewiesen. Ferner ist hiermit die Deutung der Verteilungskurven Abb. 13 als Ausdruck der Stromdichteverteilung längs der Anode experimentell sichergestellt.

Die Proportionalität zwischen der an der Kathode erzeugten Massendicke und der dort herrschenden Stromdichte wurde nicht in einem besonderen Versuch durch Variation des Kathodenradius nachgewiesen. Die Annahme, daß diese Proportionalität besteht, kann jedoch auf Grund der Tatsache als erfüllt angesehen werden, daß die Verteilungen der Massendicke längs der Anode und längs der Kathode den gleichen Verlauf haben.

Berücksichtigt man noch die Proportionalität der an der Anode und der an der Kathode abgeschiedenen Massen mit der Zeit, so gelangt

⁹ Dieser Mittelwert ist bei allen mit magnetischem Wechselfeld ausgeführten Messungen für U angegeben.

man zu der Aussage, daß die an diesen Elektroden niedergeschlagenen Substanzmengen der Zahl der durch die Entladung hindurchgegangenen Ladungsträger proportional sind. Dividieren wir die pro Zeit- und Flächeneinheit abgeschiedene Substanzmenge in g/sec.cm² durch die Stromdichte in A/cm², so erhalten wir als Maß für die Substanzabscheidung eine Größe F in g/As, die wir als Ausbeute bezeichnen wollen. Wir haben dann zwischen den Ausbeuten F_a und F_k an der Anode, bzw. der Kathode zu unterscheiden.

3. Abhängigkeit der Ausbeuten F_a und F_k von Druck und magnetischer Induktion

Führt man Versuche bei konstanten Werten von U und i , aber verschiedenen Drucken im Bereich 10^{-4} bis einige 10^{-3} Torr aus, so findet man, daß die Ausbeuten F_a und F_k bei allen verwendeten Füllgasen mit Ausnahme von C_6H_6 unabhängig vom Druck sind (Abb. 17 und 18).

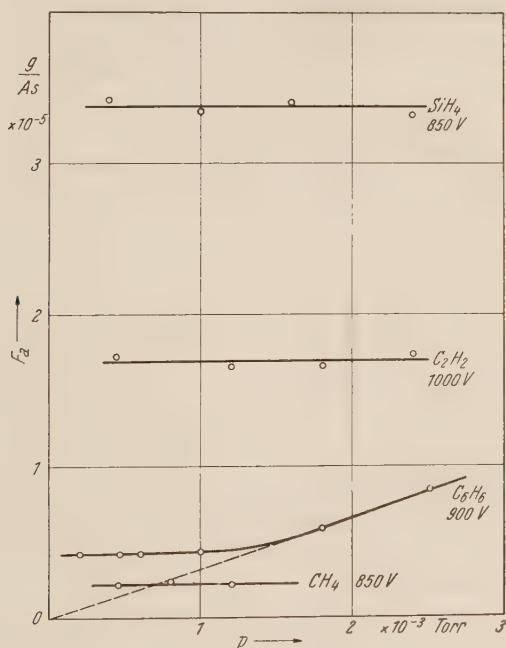


Abb. 17. Ausbeuten an der Anode F_a in Abhängigkeit vom Druck p bei den Füllgasen CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 ; SiH_4 . Magnetisches Gleichfeld

Bei C_6H_6 beobachtet man bei Drucken unterhalb $1 \cdot 10^{-3}$ Torr ebenso wie bei den übrigen Gasen eine Unabhängigkeit der Größen F_a und F_k vom Druck; oberhalb $1 \cdot 10^{-3}$ Torr steigen hingegen die Ausbeuten mit wachsendem Druck linear an. Eine Deutung dieser Befunde soll in einer folgenden Arbeit gegeben werden.

Bei den soeben beschriebenen Versuchen wurden die gewünschten Werte von Spannung und Strom dadurch unabhängig vom jeweils herrschenden Druck eingestellt, daß die magnetische Induktion entsprechend den $U - B$ -Kennlinien verändert wird. Man kann daher die gefundenen Ausbeuten F_a und F_k auch in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion auftragen und findet, daß die Ausbeuten in dem Druckbereich, wo sie druckunabhängig sind, auch vom Wert der magnetischen Induktion unabhängig sind, und zwar sowohl bei magnetischem Gleich-, wie bei Wechselfeld. Das Ansteigen der Ausbeuten bei C_6H_6 oberhalb $1 \cdot 10^{-3}$ Torr ist jedoch nicht eine Wirkung des magnetischen

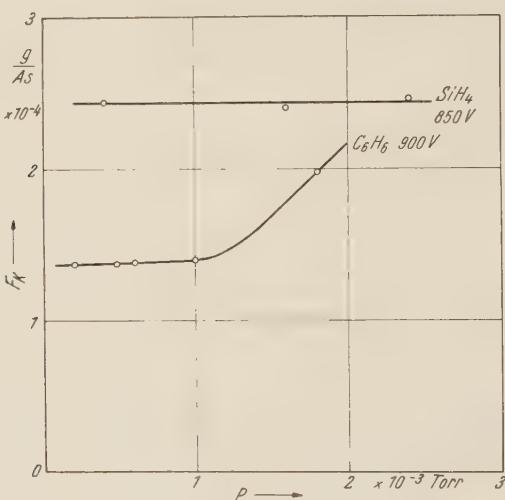


Abb. 18. Ausbeuten an der Kathode F_k in Abhängigkeit vom Druck bei den Füllgasen C_6H_6 , SiH_4 . Magnetisches Gleichfeld

Feldes, sondern lediglich durch den Druck bedingt. Dies ergibt sich daraus, daß die Ausbeuten F_a und F_k bei gegebenen Werten von U und $p > 1 \cdot 10^{-3}$ Torr unabhängig von der gewählten Stromstärke sind, wobei die Stromstärke aber durch den Wert der magnetischen Induktion eingestellt wird.

4. Abhängigkeit der Ausbeuten F_a und F_k von der Spannung U und der Art des Füllgases

Die Meßergebnisse in Abb. 19 und 21 zeigen, daß die Ausbeuten F_a und F_k in erheblichem Maße von der Spannung U und der Art des Füllgases abhängen. Es ist daher zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse vor allem wichtig, auf zeitliche Konstanz der Spannung U am Entladungsrohr zu achten. Die Werte F_a von C_6H_6 in Abb. 19 beziehen sich auf den Druckbereich, in dem die Ausbeute druckunabhängig ist. Beschränken wir uns auf das Gebiet der druckunabhängigen Aus-

beuten, so gelangen wir zu folgenden Gesetzmäßigkeiten für das Schichtenwachstum: Die in der Zeit t bei der Stromdichte i_a an der Anode, bzw. i_k an der Kathode auf diesen Elektroden pro cm^2 abgeschiedenen Substanzmengen m_a , bzw. m_k sind

$$m_a = F_a (U) \cdot i_a \cdot t, \quad (4 \text{ a})$$

$$m_k = F_k (U) \cdot i_k \cdot t. \quad (4 \text{ b})$$

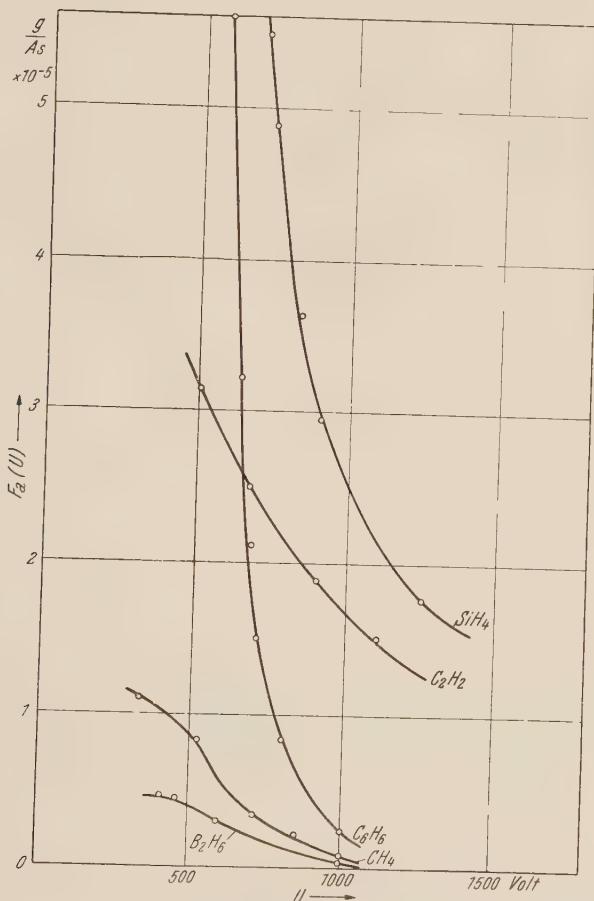


Abb. 19. Ausbeuten an der Anode F_a in Abhängigkeit von der Spannung U am Entladungsrohr für die Füllgase B_2H_6 , CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 , SiH_4 (Werte für C_6H_6 bei $p < 1 \cdot 10^{-3}$ Torr). Magnetisches Gleichfeld

Die Ergebnisse in Abb. 19 und 21 sind bei magnetischem Gleichfeld gewonnen. Bei magnetischem Wechselfeld (Abb. 20 und 15 b) sind die Werte der Ausbeuten größer als beim Gleichfeld. Die Ursache für dieses Verhalten wurde bereits in Abschnitt II, 2 erörtert.

Aus den Meßergebnissen (Abb. 19 und 21) erkennt man:

a) F_k nimmt im Bereich $U = 600$ bis 1250 V mit wachsender Spannung linear ab. Dabei sind die Unterschiede in den Werten F_k für CH_4 und SiH_4 nicht so beträchtlich, wie sie es bei den Werten F_a dieser Gase sind.

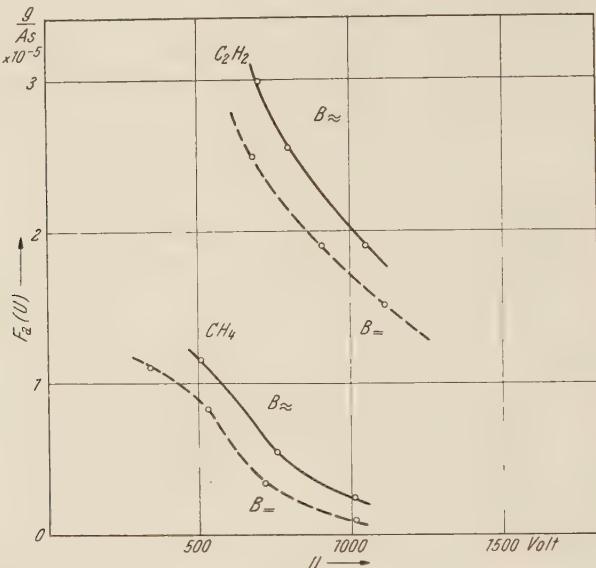


Abb. 20. Ausbeuten an der Anode F_a in Abhängigkeit von der Spannung U bei magnetischem Gleich- und Wechselfeld (50 Hz). Füllgase CH_4 , C_2H_2

b) F_a nimmt im gleichen Spannungsbereich bedeutend stärker als linear mit wachsender Spannung ab. In der Darstellung $\lg F_a$ gegen U ergeben die Meßwerte annähernd gerade Linien, so daß ein exponentieller Zusammenhang zwischen F_a und U angenommen werden kann. Bei gegebener Spannung U können die Werte der Ausbeuten F_a bei unterschiedlichen Gasen (z. B. SiH_4 und B_2H_6) um mehr als eine Größenordnung verschieden sein. Die Messungen an den Kohlenwasserstoffen zeigen, daß nicht einfach das Verhältnis C : H für die Ausbeute maßgebend ist, wie LINDER und DAVIS [15] auf Grund von Beobachtungen mit der Glimmentladung glauben, schließen zu können.

c) Bei gegebenem Füllgas ist im untersuchten Spannungsbereich F_k bedeutend größer (etwa eine Größenordnung) als F_a .

Weitere Aussagen über chemische und Struktureigenschaften der erhaltenen Schichten sollen im Zusammenhang mit ihrer Anwendung in der übermikroskopischen Präparationstechnik in der folgenden Arbeit mitgeteilt werden.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz ausgeführt. Herrn

Dr. F. GRASENICK danken wir für Vorschläge der im Hinblick auf die Übermikroskopie zweckmäßig zu verwendenden Füllgase und für Hinweise bei deren Darstellung. Herrn Prof. Dr. J. WAGNER, Lehrkanzel für Physik, danken wir für die Förderung der Arbeit durch Rat und Tat

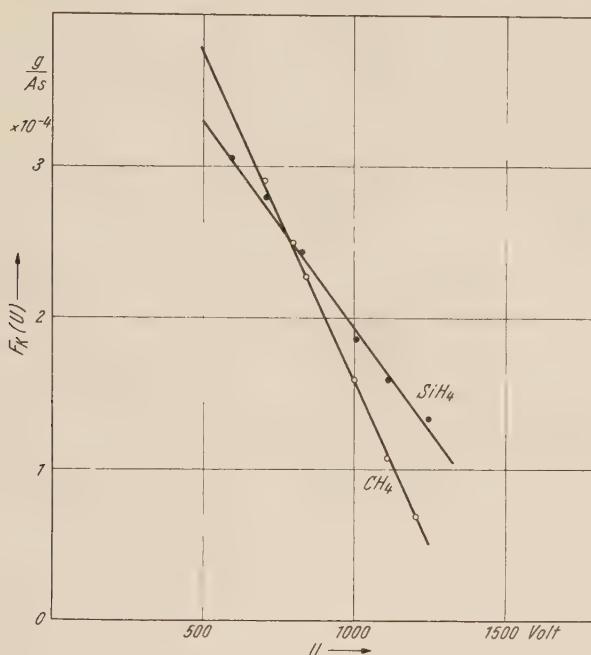


Abb. 21. Ausbeuten an der Kathode F_k in Abhängigkeit von der Spannung U für CH_4 und SiH_4 . Magnetisches Gleichfeld

und Herrn Prof. Dr. G. GORBACH, Lehrkanzel für Mikrochemie, für die Freundlichkeit, seine Mikrowage zur Verfügung zu stellen. Zu ganz besonderem Dank sind wir Herrn Prof. Dr. A. SMEKAL für sein reges Interesse an den Untersuchungen verpflichtet.

Literatur

1. AUWÄRTER, M., R. HAEFER und P. RHEINBERGER, Beitrag zu M. AUWÄRTER „Ergebnisse der Hochvakuumtechnik und der Physik der dünnen Schichten“, Wiss. Verl. Ges. Stuttgart, im Druck.
2. VON BORRIES, B., Die Übermikroskopie, Berlin 1949.
3. GORBACH, G., Microchimica Acta, im Druck.
4. HAEFER, R., Phys. Verh. 6, 221 (1955).
5. HAEFER, R., Acta Physica Austriaca 9, 1 (1954).
6. HAEFER, R., The Proceedings of the International Conference on Electron Microscopy. London 1954.
7. HAEFER, R., Acta Physica Austriaca 9, 200 (1955).

8. HAEFER, R., *Acta Physica Austriaca* **8**, 213 (1954).
9. HAEFER, R., *Acta Physica Austriaca* **7**, 251 (1953).
10. HAEFER, R., erscheint demnächst.
11. DUSHMAN, S., *Vacuum Technique*. New York 1949.
12. KÖNIG, H., *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **27**, 222 (1953).
13. KÖNIG, H., *Naturwiss.* **35**, 261 (1948).
14. KÖNIG, H., *Zeitschr. f. Phys.* **129**, 483 (1951).
15. LINDER, E. G. und A. P. DAVIS, *J. phys. Chem.* **35**, 3649 (1931).
16. LENZ, F., *Zeitschr. f. Naturf.* **9a**, 185 (1954).
17. VON BORRIES, B., *Zeitschr. f. Naturf.* **4a**, 51 (1949).
18. WEBER, KL. und C. VON FRAGSTEIN, *Optik* **11**, 511 (1954).
19. REMY, H., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Leipzig 1942.
20. RUSKA, E., *Kolloid-Zeitschr.* **116**, 102 (1950).
21. TOLANSKY, S., *Multiple Beam Interferometry*. Oxford 1948.

Die selbständige elektrische Gasentladung im Magnetfeld als Hilfsmittel der übermikroskopischen Präparationstechnik*

Von

R. Haefer¹ und A. A. Mohamed²

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 10. September 1956)

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß das früher angegebene Verfahren [6, 9] zur Erzeugung dünner Schichten durch Zersetzung des Füllgases bei Drucken des Hochvakuumbereiches in der selbständigen elektrischen Gasentladung im transversalen Magnetfeld ein vielseitig anwendbares Hilfsmittel der übermikroskopischen Präparations-technik darstellt. Der Hauptbestandteil der auf der Anode der Elektrodenanordnung entstehenden Schichten ist bei den Füllgasen CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 : Kohlenstoff, bei SiH_4 : Siliciummonoxyd und bei B_2H_6 : Bor. Arbeitsbedingungen und Ergebnisse der Herstellung von Trägerfolien, Hüllen- und Oberflächenabdrücken werden mitgeteilt. Die Anwendung von SiO -Hüllen insbesondere eröffnet interessante Möglichkeiten für Untersuchungen auf dem Gebiet kolloidaler organischer und biologischer Objekte.

Kürzlich ist gezeigt worden [6, 7], daß die selbständige elektrische Entladung im transversalen Magnetfeld mit Methan als Füllgas zur Herstellung von Hüllenabdrücken für die Zwecke der übermikroskopischen Präparationstechnik geeignet ist. Das zu umhüllende Objekt befand sich dabei auf der Anode der Elektrodenanordnung, der Druck des Füllgases betrug etwa 10^{-3} Torr, und als Magnetfeld wurde zwecks Vermeidung des durch den Elektronenringstrom [8] bewirkten Abschattungseffektes ein Wechselfeld von 50 Hz verwendet. Inzwischen sind von uns in der vorangehenden Untersuchung [9] die Wachstums-gesetze der sowohl auf der Anode wie auf der Kathode der Elektrodenanordnung sich abscheidenden Schichten an einer Reihe weiterer Füll-gase (C_2H_2 , C_6H_6 , SiH_4 , B_2H_6) untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit sollen nun die dort erzielten Ergebnisse auf präparationstechn-

* Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit sind einer Dissertation (A. A. MOHAMED, Institut für Experimentalphysik, Diss. Univ. Graz, 1955) entnommen. Eine Kurzmitteilung erschien in Phys. Verh. 5, 225 (1954).

¹ Jetzt: Balzers, Gerätebau-Anstalt, Fürstentum Liechtenstein.

² Jetzt: Cairo, University, Dpt. of Physics.

nische Fragen der Übermikroskopie angewendet werden. Diese Fragen beziehen sich auf die chemische Beschaffenheit der Schichten und auf die Herstellung von Trägerfolien, Hülleabdrücken kolloidalen Teilchen und Oberflächenabdrücken großflächiger Objekte. Experimentelle Einzelheiten über das Entladungsrohr, Darstellung der Füllgase und Bestimmung der Massendicke der Schichten sind bereits früher mitgeteilt worden [6, 9].

Wie früher gezeigt wurde [6, 7], ist der für die Entstehung der Schichten auf der *Anode* des Entladungsrohres maßgebende Prozeß die Spaltung der dort adsorbierten Moleküle des Füllgases durch die aufprallenden Elektronen. Spalt- und Rekombinationsprozesse innerhalb des Gasraumes spielen, da bei Drucken des Hochvakuumbereiches ($< 10^{-3}$ Torr) gearbeitet wird, praktisch keine Rolle. Zu einer diesem Befund völlig entsprechenden Vorstellung gelangt man auch in bezug auf die Schichtenbildung an der *Kathode*. Zu dieser Frage haben nämlich kürzlich MÖLLENSTEDT und HUBIG [18] einen interessanten Beitrag durch die Untersuchung von Schichten geliefert, die beim Aufprallen von Kanalstrahlen aus Luftionen auf einen Auffänger bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen entstehen. Ordnet man auf diesem Auffänger übermikroskopische Objekte an, so gelingt es, Hülle- und Oberflächenabdrücke zu erzeugen. Auf Grund ihrer Versuche kommen MÖLLENSTEDT und HUBIG zu der Vorstellung, daß für das Schichtenwachstum auf dem Auffänger die Spaltung der dort adsorbierten Kohlenwasserstoffmolekülen durch die aufprallenden positiven Ionen der entscheidende Prozeß ist. Dieser Vorgang hat sicherlich auch in unserem Fall der selbständigen Gasentladung bei Drucken des Hochvakuumbereiches eine maßgebende Bedeutung für die Schichtenbildung auf der Kathode. Es tritt bei uns allerdings, da die Träger der Entladung dem zersetzbaren Füllgas entstammen, noch die Zufuhr dieser Träger zur Kathode hinzu. Es ist anzunehmen, daß ein gewisser Teil dieser Träger in die Schicht eingebaut wird. Ferner wirkt den beiden genannten, das kathodische Schichtenwachstum fördernden Prozessen die Kathodensteräubung entgegen.

Grundsätzlich ist es nun möglich, mit Hilfe der selbständigen Gasentladung im Magnetfeld bei niedrigen Drucken Abdruckfilme durch Anordnung der übermikroskopischen Objekte sowohl auf der Anode wie auch auf der Kathode zu erhalten. Doch wurde von uns den auf der Anode erzielten Abdrücken der Vorzug gegeben, und zwar aus folgenden Gründen: Bei den auf der Kathode erzeugten Abdrücken treten in ähnlicher Weise, wie dies bei dem genannten Kanalstrahlverfahren der Fall ist, Abschattungen auf, die dadurch verursacht sind, daß das Schichtenwachstum in Bezirken, die gegen die einfallenden Ionen abgeschirmt sind, in verminderter Maße vor sich geht [18]. Solche Abschattungen geben dem Bild, wie MÖLLENSTEDT und HUBIG mit Recht als Vorteil hervorheben, eine räumliche Wirkung. Doch wurde es andererseits in unserem Fall als nachteilig empfunden, daß die Festigkeit des Abdruckes an Stellen verminderter Schichtdicke nicht aus-

reichend sein kann. Weiter stellte sich heraus, daß bei gegebener mittlerer Schichtdicke kathodisch erzeugte Abdruckfilme eine ausgeprägtere Eigenstruktur haben als anodisch erhaltene Filme. Dies ist vermutlich eine Wirkung der Kathodenersteräubung. Auf Grund dieser Erfahrungen beschränken wir uns im folgenden auf die an der Anode entstehenden Schichten.

Die geschilderten Vorstellungen über die Schichtenbildung führen uns zu der Vermutung, daß die in der von uns verwendeten Hochvakuum-Entladung anodisch entstehenden Schichten bei gegebenem Füllgas — sofern dies aus Wasserstoffverbindungen der oben genannten Art besteht — bedeutend wasserstoffärmer sind als Schichten, die bei wesentlich höheren Drucken, wie z. B. in der Glimmentladung nach H. KÖNIG [10, 14], erhalten werden. Mit Hilfe der Glimmentladung gewinnt man z. B. mit Benzol als Füllgas Schichten aus einem Kohlenwasserstoffpolymerisat der Bruttozusammensetzung $(C_{10}H_8)_n$, das heißt Schichten mit rund 7 Gew.-% Wasserstoff [14]. Solche Schichten haben eine für manche präparationstechnische Arbeiten noch zu geringe mechanische Festigkeit. Dies kann sich dann darin zu erkennen geben, daß z. B. Hüllenabdrücke aus solchen Schichten unter dem Einfluß der Beanspruchungen durch das Herauslösen der Objekte aus der Umhüllung zerreißen. Daher empfiehlt KÖNIG, vor dem Herauslösen eine Nachbehandlung des Abdruckfilms in Form einer Elektronenbestrahlung z. B. im Übermikroskop vorzunehmen. Der Abdruckfilm wird dadurch in einen solchen aus reinem Kohlenstoff umgewandelt [13] und hat dann in diesem Zustand die gewünschte Festigkeit. Da nun aber, wie wir voreilig erwähnen wollen, die aus C_6H_6 , C_2H_2 und CH_4 in der Hochvakuum-Entladung auf der Anode hergestellten Hüllenabdrücke auch ohne irgend eine Nachbehandlung mechanisch ausreichend fest sind, ist es als erwiesen zu betrachten, daß der Wasserstoffgehalt der aus den untersuchten Kohlenwasserstoffen erzeugten Schichten einen niedrigeren Wert hat als den oben genannten.

Entsprechendes dürfte sinngemäß auch für die anodisch aus SiH_4 und B_2H_6 gewonnenen Abdruckfilme zutreffen, bei denen ebenfalls keine Nachbehandlung nötig ist. Im einzelnen ist zu diesen Schichten noch folgendes zu sagen: Die aus SiH_4 erhaltenen Schichten bestehen zur Hauptsache aus SiO . Hierfür sprechen das Elektronenbeugungsbild sowie das chemische Verhalten (Löslichkeit in HF; nicht löslich in KOH, was bei Si der Fall sein müßte). Es dürfte wohl primär ein Silicium-Wasserstoffpolymerisat entstehen; mit diesem reagiert dann der Sauerstoff der Restgasatmosphäre (10^{-5} Torr). Diese Auffassung ist mit folgenden Tatsachen im Einklang: Si ist ein ausgezeichnetes Gettermaterial, Siliciumwasserstoffe reagieren stark mit Sauerstoff; nach HIESINGER und KÖNIG [5] erhält man durch Kathodenersteräubung von Si in O_2 -haltiger Atmosphäre SiO_2 - oder auch SiO -Schichten. Zu den aus B_2H_6 gewonnenen Schichten ist zu sagen, daß sie größtenteils aus Bor bestehen. Dies läßt sich aus dem chemischen Verhalten entnehmen: Beständigkeit an Luft bis $700^\circ C$.

Aus der chemischen Beschaffenheit der gewonnenen Schichten, die wir ihren Hauptbestandteilen entsprechend kurz als C-, SiO- und B-Schichten bezeichnen wollen, ergibt sich nun folgendes über ihre Verwendungsmöglichkeit. C-Schichten lassen sich, wie bekannt, überall dort zur Herstellung von Trägerfolien und Abdruckfilmen verwenden, wo keine stark oxydierenden Agenzien angewendet werden [10]. SiO-Schichten hingegen widerstehen stark oxydierenden Agenzien und können daher in vielen Fällen dort eingesetzt werden, wo C-Abdrücke versagen würden, wie z. B. bei manchen organischen und biologischen Objekten. Die Herstellung von SiO-Trägerfolien [11, 10] und SiO-Oberflächenabdrücken durch Aufdampfen von SiO ist seit langem bekannt, nicht aber unseres Wissens ein Verfahren zur Erzeugung von SiO-Hüllenabdrücken. Zu den B-Schichten ist zu bemerken, daß sie wegen ihrer vergleichsweise geringen Wachstumsgeschwindigkeit nicht als solche verwendet werden sollten, sondern daß, einer Anregung von F. GRASENICK folgend, geprüft werden sollte, ob es möglich ist, Borkarbid-Schichten (B_4C) durch Zugabe eines entsprechenden Anteiles eines Kohlenwasserstoffes zum Füllgas zu erzeugen. Wegen der hohen Temperaturbeständigkeit (Schmp. $3500^\circ C$), der großen Härte und der chemischen Widerstandsfähigkeit sowohl oxydierenden wie reduzierenden Agenzien gegenüber, ist man seit langem bemüht, B_4C -Schichten herzustellen und für bestimmte Verwendungszwecke in der Vakuumtechnik nutzbar zu machen [3]. Das Aufdampfverfahren erweist sich hierzu als wenig geeignet [3]. Die in der Entladung gewonnenen Schichten stellten sich jedoch als ein Gemisch von im wesentlichen Bor und Kohlenstoff heraus: Es wird nämlich beim Glühen an Luft bei $500^\circ C$ der Kohlenstoff oxydiert und man beobachtet anschließend eine entsprechende Zunahme der Durchlässigkeit für Elektronen im Übermikroskop. Die verbleibende Schicht, die an Luft bis $700^\circ C$ beständig ist, ist Bor. Auch ein weiterer Versuch, das B-C-Gemisch durch Elektronenbestrahlung im Übermikroskop bei einer Stromdichte von $2 A/cm^2$ und 80 kV Strahlspannung in eine Verbindung umzuwandeln — wie dies bei anderen Gemischen wie z. B. Wolfram-Kohlenstoff möglich ist —, blieb ohne Erfolg. Aus diesem Grunde wurden präparationstechnische Arbeiten mit B_2H_6 nicht weiter verfolgt, um so mehr als, wie erwähnt, sie Ausbeute $F(U)$ bei dieser Substanz im Vergleich zu den Ausbeuten der übrigen verwendeten Füllgase sehr gering ist [9].

Die Daten für die Herstellung von freitragenden Trägerfolien und von Abdruckfilmen sind in den folgenden zwei Tabellen zusammengestellt. Die freitragenden Trägerfolien werden dadurch hergestellt, daß man auf die übermikroskopischen Objektträgerblenden zunächst eine Kollodiumfolie, dann darüber in der Entladung die gewünschte Schicht aufbringt und anschließend die Kollodiumfolie, wie bekannt [19, 10], durch Temperi an Luft bei $200^\circ C$ entfernt. Bei den in Tab. I angegebenen Werten der Massendicke γ_x , bzw. der Dicke x sind die Trägerfolien noch mechanisch haltbar und strahlfest. Ihre Durch-

lässigkeit für Elektronen der Strahlspannung 80 kV hat bei den in Tab. 1 genannten Schichtdicken den Wert 0,85, und zwar bei einem Strahlengang, wie er in dem in dieser Arbeit benutzten Siemens-Übermikroskop UM 100 nach E. RUSKA und B. v. BORIES bei einer Aperturblende von 50 μ Durchmesser und Scharfeinstellung des Bildes vorliegt [9].

Tabelle 1

Füllgas	Hauptbestandteil der Schicht	Dichte der Schicht γ (g/cm ³)	Freitragende Trägerfolien $J/J_0^2 = 0,85$ bei 80 kV		Abdruckfilme $J/J_0^2 = 0,60$ bei 80 kV	
			γx (g/cm ²)	x (m μ)	γx (g/cm ²)	x (m μ)
CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₆ H ₆	C	1,5 ¹	$2,3 \cdot 10^{-6}$	15	$7,2 \cdot 10^{-6}$	48
SiH ₄	SiO	1,9	$1,9 \cdot 10^{-6}$	10	$5,8 \cdot 10^{-6}$	31
B ₂ H ₆	B	2,7	$2,2 \cdot 10^{-6}$	8	$6,7 \cdot 10^{-6}$	25

¹ Nur bei CH₄ bestimmt.

² J/J_0 = Durchlässigkeit bei dem im Text beschriebenen Strahlengang.

Die Herstellung von Hüllen- und Oberflächenabdrücken erfordert etwa dreimal so dicke Schichten wie diejenige der Trägerfolien. Die Durchlässigkeit für Elektronen im Übermikroskop beträgt dann unter den oben genannten Bedingungen 0,60. Die angegebenen Schichtdicken für Abdrücke stellen einen ungefähren Richtwert dar. Im Einzelfall wird man die Schichtdicke der Beschaffenheit des Objektes und den Beanspruchungen durch den Lösungsvorgang anpassen. Zur Erzielung einer guten Wiedergabetreue des Abdruckes, für die bei Verwendung von CH₄ Werte bis herab zu 3 m μ ermittelt werden konnten [6], wird man zweckmäßig eine möglichst geringe Massendicke wählen, da mit wachsender Massendicke sowohl die Einebnung der Konturen des Objektes als auch die Ausbildung einer Eigenstruktur des Abdruckfilms immer ausgeprägter und außerdem die Kontrastverhältnisse im Bild immer ungünstiger werden. Zu den in Tab. 1 angegebenen Werten der Dichte γ ist noch zu bemerken, daß diese bis zu 20% geringer sind als diejenigen des kompakten Materials. Es ist dies eine Erscheinung, die ganz allgemein bei nach verschiedenen Verfahren hergestellten dünnen Schichten zu beobachten ist [17].

Die Zeitdauer zur Erzeugung eines Abdruckfilmes hängt bei gegebenen Daten der Entladung stark von der Art des verwendeten Füllgases ab. Die folgende Tabelle zeigt die Zeiten, die nötig sind, um einen Abdruckfilm der in Tab. 1 genannten Eigenschaften auf einem Objekt zu

erzeugen, das auf der Mitte der Anode liegt. Dabei hat die Elektrodenanordnung die schon früher mitgeteilten Abmessungen [9]: Länge 10 cm, Kathodendurchmesser 3 cm, Anodendurchmesser 0,5 cm, und die Entladung die Daten: Spannung 650 V, Strom 2 mA, Druck $< 1 \cdot 10^{-3}$ Torr, magnetisches Wechselfeld 200 bis 300 G, 50 Hz.

Tabelle 2. Zeit zur Herstellung eines Abdruckfilmes bei 650 V/2 mA

Füllgas ($\rho < 1 \cdot 10^{-3}$ Torr)	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₆ H ₆	SiH ₄	B ₂ H ₆
Zeit in Minuten	98	23	18	9	250



Abb. 1. Bariumoxalat C-Hüll, hergestellt mit Methan. Vergr. 5400 \times



Abb. 2. Molybdäntrioxid in Stäbchenform C-Hüll, hergestellt mit Acetylen. Vergr. 7800 \times

Zur Herstellung von Trägerfolien wird bei den genannten Bedingungen ein Drittel der in Tab. 2 angegebenen Zeiten benötigt. Eine Berechnung der Zeiten für andere Werte von Spannung und Strom ist auf Grund der in der Arbeit [9] mitgeteilten Messungen möglich. Aus Tab. 2 erkennt man, daß die Verwendung von B₂H₆ wegen der zu langen Herstellungsdauer für die Praxis ausscheidet. Vermutlich würde sich aber die Herstellungsdauer durch Kühlung der Anode abkürzen lassen. Auch bei CH₄ werden relativ lange Zeiten benötigt. Günstig hingegen ist die Verwendung von C₂H₂, C₆H₆ und vor allem SiH₄.

Im folgenden teilen wir einige übermikroskopische Aufnahmen von Objekten mit, die nach dem beschriebenen Verfahren präpariert worden sind. Die Abb. 1 bis 6 zeigen Hülleabdrücke, Abb. 8 und 9 Oberflächenabdrücke. In Abb. 1 sind C-Hüllen von Bariumoxalat, hergestellt mit CH_4 , in Abb. 2 C-Hüllen von Molybdäntrioxyd in Stäbchenform, hergestellt mit C_2H_2 , und in Abb. 3 und 4 C-Hüllen von MoO_3 in Kugel-, bzw. einer Zwischenform, hergestellt in C_6H_6 , wiedergegeben. MoO_3 ist im Übermikroskop schon des öfteren untersucht worden [10]. Das Herauslösen der Objekte aus den Hüllen erfolgte in allen diesen Fällen durch verd. HCl. Die hellen Bezirke, die im Bereich der Kugeln in Abb. 3 sichtbar sind, röhren, wie eine Stereoaufnahme dieses Objektes erkennen ließ, von den Berührungsflächen zwischen Trägerfolie und Kugel her. Hier ist die Massendicke des Abdruckes naturgemäß

stark vermindert. Wie oben schon erwähnt, wurde bei allen diesen Objekten unmittelbar anschließend an das Aufbringen der Umhüllung in der Entladung mit dem Herauslösen aus der Hülle begonnen, ohne

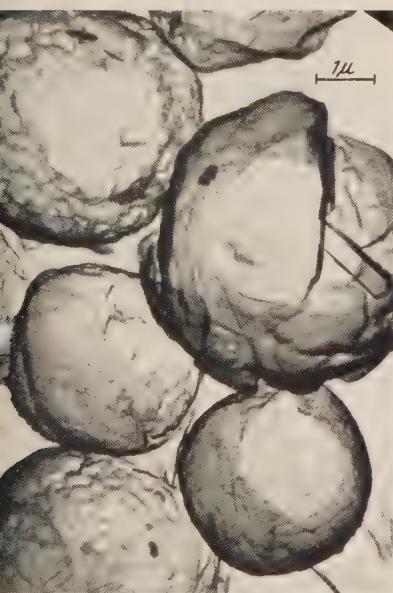


Abb. 3. Molybdäntrioxyd mit Kugelform. C-Hülle, hergestellt mit Benzol. Die hellen Stellen im Bereich der Kugeln entsprechen den Auflageflächen auf der Trägerfolie, wo die Dicke der Hülle stark vermindert ist. Vergr. 7400 ×

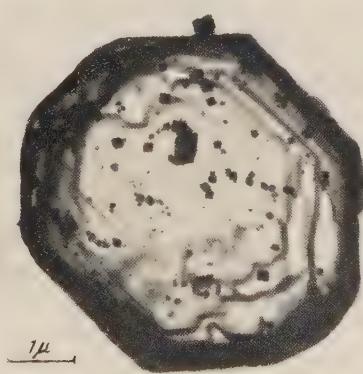


Abb. 4. Molybdäntrioxyd mit Wachstumsstufen. C-Hülle, hergestellt mit Benzol. Vergr. 9200 ×

daß eine die Hülle verfestigende Maßnahme, wie z. B. Elektronenbestrahlung im Übermikroskop, dem Herauslösen voranging. Daß aber die Hüllen trotzdem hinreichend fest sind, insbesondere die aus dem in dieser Hinsicht ungünstigen C_6H_6 hergestellten, um den Beanspruchungen durch den Lösungsvorgang (osmotischer Druck, Oberflächenspannung beim Eindunsten des Tropfens) standhalten zu können, entspricht unserer eingangs geäußerten Erwartung. Diese Tatsache ist,

auch abgesehen von der durch sie ermöglichten Arbeitsersparnis, deshalb von besonderer Bedeutung, weil in manchen Fällen eine nachträgliche Elektronenbestrahlung gar nicht ausführbar ist.

Die Anwendungen der aus SiH_4 hergestellten Hüllen liegen vornehmlich auf dem Gebiet organischer und biologischer Objekte.

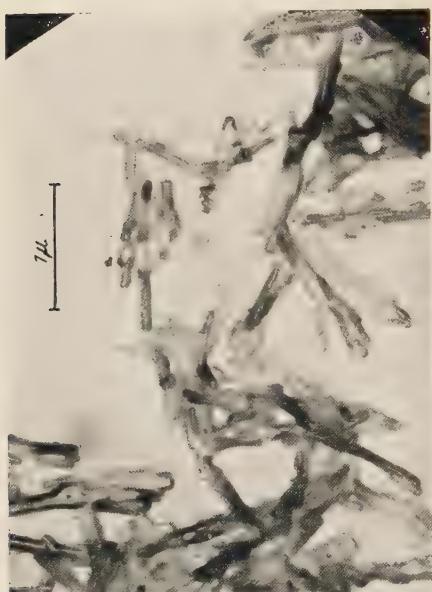


Abb. 5. Nickel-Dimethyl-Glyoxim. SiO-Hülle, hergestellt mit SiH_4 . Vergr. 17 600 \times

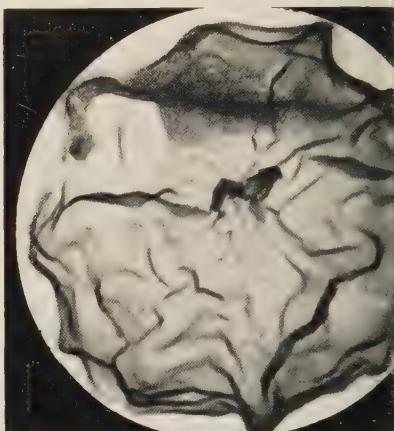


Abb. 6. Spore des *aspergillus niger*. SiO-Hülle, hergestellt mit SiH_4 . Vergr. 11 500 \times

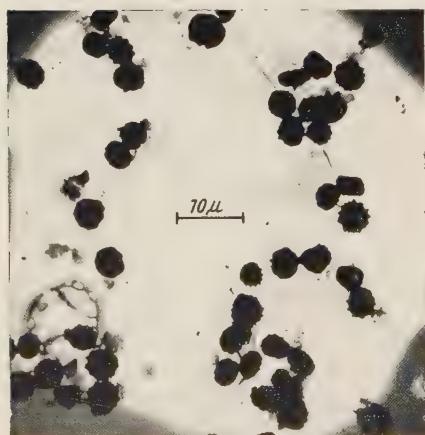


Abb. 7. Sporen des *aspergillus niger*, die als solche im ÜM durchstrahlbar sind. (Vgl. Abb. 6.) Vergr. 900 \times

Abb. 5 zeigt SiO-Hüllen von Nickel-Dimethylglyoxim, das durch Oxydation an Luft bei 700° C und anschließendes Waschen mit verd. HCl aus der Umhüllung entfernt worden ist. Als biologisches Objekt wählen wir die Spore des *aspergillus niger*³. Ein solches Objekt ist wegen seines großen mittleren Durchmessers (einige μ) in Übermikroskopien mit den üblichen Strahlspannungen bis 100 kV völlig undurchstrahlbar (Abb. 7). Ein Versuch von VAN DORSTEN [2], durch An-

³ Frau Dr. G. DEDIC, Institut f. Biochemie der T. H. Graz, sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Sporen bestens gedankt.

wendung von Strahlspannungen bis zu 700 kV Einzelheiten der Oberfläche ähnlicher Sporen sichtbar zu machen, blieb ohne Erfolg. Abb. 6 zeigt nun die in der Entladung mit SiH_4 erhaltene SiO -Hülle der genannten Spore. Der hellere Fleck unten links röhrt, ebenso wie es in Abb. 3 der Fall ist, vom Aufliegen der Spore auf der Unterlage her.



Abb. 8. Plexiglas-Bruchfläche mit einem Grat, der durch den Brennpunkt einer SMEKALSchen Bruchhyperbel geht. Präparation: Undurchstrahlbare Cu-Matrize, C-Schicht (in Benzol hergestellt) als Elektronenobjekt. Vergr. 4900 >

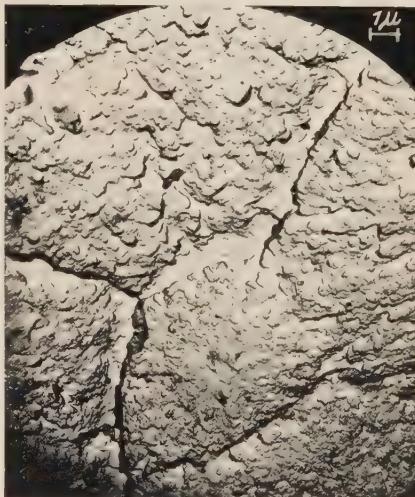


Abb. 9. Plexiglas-Bruchfläche ohne regelmäßige SMEKALSche Bruchhyperbeln. Präparation: Cu-Matrize, Triafolabdruck, C-Schicht (in Acetylen hergestellt) als Elektronenobjekt. Vergr. 2860 >

Das Herauslösen der Spore aus der Hülle erfolgte durch das in der Chemie bekannte Verfahren der nassen Verbrennung⁴. Die genannten Beispiele zeigen, daß die Anwendung von SiO -Hüllen interessante Möglichkeiten der Erforschung organischer und biologischer Objekte bietet.

Die Herstellung von Oberflächenabdrücken wurde an Bruchflächen von Plexiglas studiert. Auf eine solche Bruchfläche wird zunächst durch Aufdampfen und anschließend zur Verstärkung auf elektrolytischem Wege eine Kupferschicht aufgebracht. Das Aufdampfen erfolgte nach einem von GRASENICK [4] ausgearbeiteten Verfahren unter gleichzeitigem Drehen und Schwenken des Objektes im Vakuum, so daß die Belegung des Objektes über alle Raumrichtungen weitgehend gleich-

⁴ Den Hinweis auf dieses Verfahren verdanken wir Herrn Dr. F. GRASENICK, der an anderer Stelle die Anwendung der nassen Verbrennung in der übermikroskopischen Präparationstechnik ausführlich behandeln wird.

mäßig erfolgt. Die so gewonnene Kupfermatrize wird dann durch Eintauchen des Ganzen in flüssige Luft vom Plexiglas abgesprengt. Infolge der Weichheit des Kupfers und der starken Adhäsionskräfte zwischen Cu und Plexiglas wird aber offenbar, wie die übermikroskopischen Aufnahmen zeigen, die Oberflächenstruktur der Matrize beim Absprengen verändert. Daher geben die hier mitgeteilten Aufnahmen die Plexiglasbruchflächen nicht mit der wünschenswerten Treue wieder. Diese Schwierigkeit könnte nach einem Vorschlag von Herrn Prof. A. SMEKAL vermutlich dadurch vermieden werden, daß an Stelle der Cu-Matrize eine solche aus SiO_2 verwendet wird, das eine viel geringere Haftfähigkeit auf Plexiglas besitzt als Cu.

Da es sich in der vorliegenden Arbeit aber vor allem um eine präparationstechnische Studie handelt, wollen wir die auf die beschriebene Weise erhaltene Cu-Matrize lediglich als Objekt betrachten, von dem ein durchstrahlbarer Abdruckfilm erzeugt werden soll. Eine erste Möglichkeit hierzu ist bekanntlich dadurch gegeben, daß man auf die Cu-Matrize eine Schicht der erforderlichen Dicke aufwachsen läßt. Anschließend wird die Cu-Matrize in verd. HCl vorsichtig gelöst und der übrigbleibende Abdruckfilm auf einer Objektträgerblende aufgefangen [1]. In unserem Fall wurde die Cu-Matrize auf der Anode des Entladungsrohres befestigt und die Entladung mit C_6H_6 als Füllgas in Betrieb genommen. Abb. 8 zeigt eine in dieser Weise gewonnene Aufnahme, die einen Grat zeigt, der den Brennpunkt einer SMEKALSchen Bruchhyperbel [20] durchläuft.

Eine andere Möglichkeit, von einer Oberfläche einen Abdruck zu erzeugen, ist bekanntlich das Lackabdruckverfahren [15, 16]. Wir verwendeten das für diese Zwecke vielfach benutzte Triafofol mit Methylacetat als Lösungsmittel. Der Triafofolfilm wird, nachdem der Abdruck von der Cu-Matrize genommen ist, ebenfalls auf der Anode befestigt und mit dem Abdruckfilm in der Entladung belegt. Daß auf dem Triafofolfilm als schlechtem elektrischen Leiter überhaupt eine Schicht aufwächst, beruht offenbar auf folgendem: Unmittelbar nach dem Einschalten der Entladung setzt diese nur an den nicht mit Triafofol besetzten Stellen der Anode an. Die Oberfläche des Triafofolfilms lädt sich negativ gegenüber der Anode auf. In diesem Zustand kann der Triafofolfilm positive Ionen aus seiner unmittelbaren Umgebung aus dem Gasraum aufnehmen und ferner auf alle Fälle neutrale Spaltprodukte. Dadurch wird eine leitende Verbindung der Abdruckfläche mit der Anode geschaffen, so daß die Entladung jetzt auch an der Triafofolfläche ansetzt. Dieser Zustand bildet sich derart rasch aus, daß sich unter sonst gleichen Bedingungen kein Unterschied zwischen der Dicke der auf einer Triafofolie und derjenigen der auf einer Metallfolie aufgewachsenen Schicht feststellen läßt. Die gleiche Aussage trifft übrigens ebenso wie für die Triafofolie auch für die Kollodiumfolie auf den übermikroskopischen Objektträgern nebst auf dieser befindlichen isolierenden Objekten zu. Nachdem nun die Schicht auf dem Triafofolfilm die gewünschte Dicke erreicht hat, wird diese Schicht vor-

sichtig in Methylacetat abgelöst und auf einem Objektträger aufgefangen. Abb. 9 zeigt einen auf diese Weise aus C_2H_2 gewonnenen Abdruck einer Plexiglasbruchfläche. Ebenso wie mit einem der genannten Kohlenwasserstoffe gelingen die Oberflächenabdrücke auch mit SiH_4 als Füllgas.

Unser ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. A. SMEKAL für sein reges Interesse an den Untersuchungen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Forschungsstelle für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Graz ausgeführt. Herrn Dr. F. GRASENICK danken wir für wertvolle Hinweise in chemischen Fragen und insbesondere den Vorschlag, B_2H_6 und SiH_4 als Füllgas zu verwenden.

Literatur

1. VON BORRIES, B., Übermikroskopie, Berlin 1949.
2. VAN DORSTEN, A. C., Vortrag Int. Conf. on Electron Microscopy London, Juli 1954.
3. FLINTA, J., Vacuum II, 257 (1952).
4. GRASENICK, F., erscheint demnächst.
5. HIESINGER, L. und H. KÖNIG, Heraeus-100-Jahrbuch 1951.
6. HAEFER, R., Acta Physica Austriaca 9, 1 (1954).
7. HAEFER, R., Proc. of the Int. Conf. on Electron Microscopy, London, 1954.
8. HAEFER, R., Acta Physica Austriaca 8, 213 (1954).
9. HAEFER, R. und A. A. MOHAMED, Acta Physica Austriaca, 2, 193 (1957).
10. KÖNIG, H., Ergebni. exakt. Naturwiss. 27, 222 (1953).
11. KÖNIG, H., Optik 3, 101 (1948).
12. KÖNIG, H., Naturwiss. 35, 261 (1948).
13. KÖNIG, H., ZS. f. Phys. 129, 483 (1951).
14. KÖNIG, H. und HELLVIG, ZS. f. Phys. 129, 491 (1951).
15. MAHL, H., Naturwiss. 33, 207 (1942).
16. MAHL, H., Ergebni. exakt. Naturwiss. 21, 262 (1945).
17. MAYER, H., Dünne Schichten, Stuttgart 1954.
18. MÖLLENSTEDT, G. und W. HUBIG, Optik 11, 528 (1954).
19. RUSKA, H., Naturwiss. 27, 287 (1939).
20. SMEKAL, A., Glastechn. Ber. 23, 57 (1953).

Wirkung nichtmetallischer Einschlüsse in weichmagnetischen Werkstoffen¹

Von

F. Lihl, Wien

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 10. September 1956)

Zusammenfassung

Die Wirkung nichtmetallischer Einschlüsse in weichmagnetischen Werkstoffen wird am Beispiel eines Transformatorenstahles mit 4,3% Silizium erörtert. Die in voller Übereinstimmung mit der NÉELschen Theorie der Koerzitivkraft und der Form der Magnetisierungskurve stehenden Ergebnisse lehren, daß insbesondere solche Einschlüsse schädlich sind, deren Abmessungen innerhalb eines kritischen Bereiches (bei Eisen zwischen 0,05 und einigen Mikron) liegen, daß jedoch auch größere Einschlüsse insoferne ungünstig sind, als sie eine Verringerung der Steilheit der Magnetisierungskurve und damit eine Herabsetzung der Permeabilität zur Folge haben. Abschließend wird auf die Möglichkeit der Zersetzung im Stahl bereits vorhandener und der Verhinderung der Bildung neuer nichtmetallischer Einschlüsse durch Glühen im Hochvakuum hingewiesen.

Das magnetische Verhalten eines ferromagnetischen Stoffes wird, wie L. NÉEL [1, 2, 3, 4] zeigte, durch die Anwesenheit von Einschlüssen oder auch von Poren tiefgehend beeinflußt. Derartige Werkstoffinhomogenitäten bewirken einerseits eine Verbreiterung, andererseits eine Verringerung der Steilheit der Hysteresisschleife. Der Effekt der Erhöhung der Koerzitivkraft wird technisch zur Herstellung vieler hochwertiger permanentmagnetischer Werkstoffe ausgenutzt. Als Beispiel sei auf die bekannten Dauermagnetlegierungen auf der Basis Eisen-Aluminium-Nickel-Kobalt hingewiesen, bei welchen durch eine geeignete Wärmebehandlung der abgeschreckten Legierung Ausscheidungen einer unmagnetischen Phase entstehen.

Diese Werkstoffgruppe soll jedoch außerhalb des Rahmens der Be trachtungen bleiben. Vielmehr sei auf die Wirkung von nichtmetallischen Einschlüssen in weichmagnetischen Werkstoffen eingegangen. Solche Einschlüsse können entweder, bedingt durch den Herstellungsprozeß der Legierung, bereits a priori vorhanden sein oder bei der Wärme-

¹ Vortrag, gehalten im Rahmen der Diskussionstagung „Festkörperphysik“ der Österreichisch Physikalischen Gesellschaft in Leoben am 24. März 1956.

behandlung der Legierung gebildet werden. Die Folge solcher Einschlüsse ist, wie an einem Beispiel gezeigt werden wird, stets, vor allem bei sekundär gebildeten Einschlüssen, eine oft erhebliche Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften.

1. Theoretische Grundlagen

Die Wirkung von Einschlüssen, die entweder unmagnetisch sind oder eine gegenüber dem Grundwerkstoff geringere magnetische Sättigung besitzen, bzw. auch von Poren, beruht darauf, daß an solchen Stellen die spontane Magnetisierung eine sprunghafte Änderung erfährt. Diese innerhalb kleinsten Bereichs auftretenden Schwankungen der spontanen Magnetisierung haben innere entmagnetisierende Felder zur Folge, deren Energie, wie eine Abschätzung ergibt, ein Vielfaches der Kristallenergie betragen kann. Die unmittelbare Folge dieser Streufelder ist eine Erhöhung der Koerzitivkraft. Nach L. NÉEL [1, 2] ist der durch Einschlüsse oder Poren bedingte Anteil der Koerzitivkraft durch folgende Beziehung gegeben:

$$(H_c)_E = \frac{2 K V}{\pi I_s} \left(0,386 + \ln \sqrt{\frac{2\pi I_s^2}{K}} \right).$$

Darin bedeuten: I_s die Sättigungsmagnetisierung, K die Konstante der Kristallenergie und V den relativen Volumanteil der Einschlüsse oder Poren. Demnach wäre also die Koerzitivkraft dem relativen Volumen der Einschlüsse oder Poren direkt proportional. Einschränkend ist jedoch festzuhalten, daß nicht alle Einschlüsse oder Poren in gleicher Weise wirksam sind, sondern daß außerdem ihrer Größe entscheidende Bedeutung zukommt. Die Teilchen dürfen einerseits nicht kleiner sein als die Dicke der Blochwand, wenn sie die Wandverschiebungen behindern sollen, andererseits aber auch die Größe von mehreren Mikron nicht überschreiten. Da die Blochwanddicke bei Eisen weniger als 0,1 Mikron beträgt, liegt der kritische Durchmesser von Einschlüssen oder Poren zwischen etwa 0,05 und einigen Mikron. Nur Teilchen mit Lineardimensionen innerhalb des angegebenen Bereiches können die Koerzitivkraft beeinflussen.

Einschlüsse oder Poren verändern jedoch nicht allein die Koerzitivkraft, sondern auch den Verlauf der Magnetisierungskurve, insbesondere bei der Einmündung in die Sättigung: Aus den Berechnungen L. NÉELS [3, 4] folgt für das Einmündungsgesetz:

$$I = I_m \left[1 - \frac{V}{2(1-V)} N \right].$$

I_m und N sind dabei durch folgende Beziehungen gegeben:

$$I_m = (1 - V) I_s$$

$$N = \frac{2a+1}{2a} \sqrt{\frac{a}{a-1}} \operatorname{arth} \sqrt{\frac{a-1}{a}} - \frac{3}{2}$$

mit

$$a = 1 + \frac{4\pi I_m}{H} = 1 + \frac{4\pi (1 - V) I_s}{H}.$$

Daraus ergibt sich durch eine einfache Umformung:

$$I_s = I - I_s V \left(1 - \frac{N}{2} \right).$$

Da das Produkt $V(1 - N/2)$ mit steigendem relativen Volumen der Einschlüsse oder Poren zunimmt, verläuft die Magnetisierungskurve umso flacher, die Sättigung wird bei umso höheren Feldstärken erreicht, je größer das Gesamtvolume der Einschlüsse oder Poren ist. Bezüglich der Größe der Einschlüsse oder Poren besteht nur insoferne eine Einschränkung, als ihre Lineardimensionen größer als rund 0,05 Mikron sein müssen.

Nichtmetallische Einschlüsse können daher sowohl die Koerzitivkraft wie auch die Form der Magnetisierungskurve weichmagnetischer Werkstoffe beeinflussen. Während jedoch eine Erhöhung der Koerzitivkraft nur dann eintritt, wenn der Durchmesser der Teilchen — bei Einschlüssen von anisotroper Form ist naturgemäß die kleinste Abmessung maßgebend — innerhalb eines kritischen Bereiches liegt, ist bezüglich der Form der Magnetisierungskurve nur die untere Grenze von Bedeutung. Sobald diese Grenze überschritten wird, ist der Kurvenverlauf nur mehr vom Gesamtvolume der Einschlüsse, nicht aber von deren Größe und Form abhängig. Diese Gesetzmäßigkeit konnte bei den nachfolgend erörterten Untersuchungen an Eisen-Silizium-Legierungen in vollem Umfang bestätigt werden.

2. Nichtmetallische Einschlüsse in Eisen-Silizium-Legierungen

Die wichtigsten weichmagnetischen Werkstoffe der Technik sind wohl Eisen-Silizium-Legierungen, die seit mehr als 50 Jahren ausschließlich zur Herstellung von Dynamo- und Transformatorenblechen dienen. Um diesen Legierungen die optimalen magnetischen Eigenschaften zu verleihen, ist außer besonderen Maßnahmen bei der Erstschmelzung noch eine Wärmebehandlung, das sogenannte Schlußglühen, erforderlich. Dieser Prozeß ist oft von entscheidender Bedeutung für das magnetische Verhalten des Werkstoffes. Man beobachtet nämlich, insbesondere bei Glühtemperaturen um 1000° C, mitunter eine sehr beträchtliche Erhöhung der Ummagnetisierungsverluste, eine Erscheinung, die im Schrifttum als Überglühung bezeichnet wird [5, 6, 7]. Als Ursache für die Zunahme der Ummagnetisierungsverluste konnten nach Untersuchungen von F. LIHL und P. ZEMSCH [8, 9] nichtmetallische Einschlüsse erkannt werden, die beim Glühen entweder durch Koagulation bereits im Stahl vorhandener submikroskopischer Teilchen oder durch einen Ausscheidungsprozeß entstehen.

Als Versuchswerkstoff diente ein in der Schmelze auf weniger als 0,01% Kohlenstoff entkohlter Stahl (Zusammensetzung: 0,006 bis

0,008% C, 4,3% Si, 0,11% Mn, 0,009% P, 0,007% S, 0,25% Al). Dieses Material, welches in Blechform von 0,4 mm Stärke verlag, wurde in katalytisch gereinigter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch, bzw. auch reiner Wasserstoff) bei verschiedenen Temperaturen

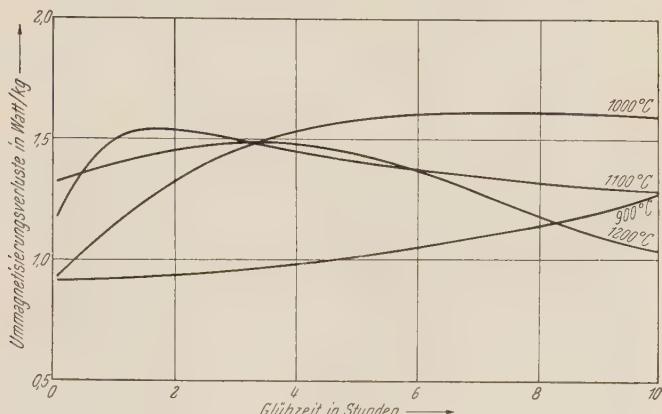


Abb. 1. Abhängigkeit der Ummagnetisierungsverluste eines Transformatorenstahles von der Glühzeit bei verschiedenen Glühtemperaturen für eine Induktion von 10 kG. Glühung in Schutzgas (85% Stickstoff, 15% Wasserstoff)

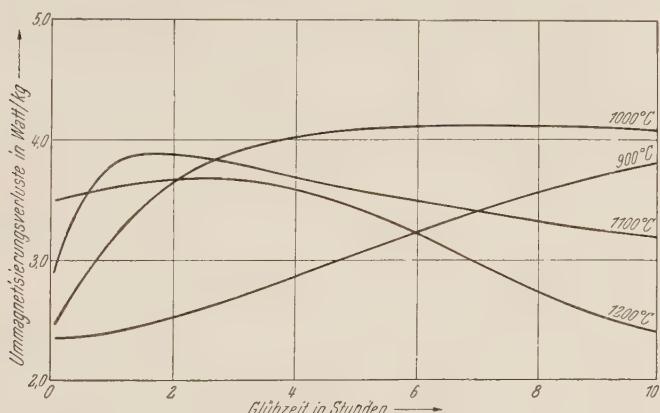


Abb. 2. Abhängigkeit der Ummagnetisierungsverluste eines Transformatorenstahles von der Glühzeit bei verschiedenen Glühtemperaturen für eine Induktion von 15 kG. Glühung in Schutzgas (85% Stickstoff, 15% Wasserstoff)

geglüht und die Abhängigkeit der Ummagnetisierungsverluste von den Glühbedingungen untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen veranschaulichen für eine Induktion von 10, bzw. 15 kG die Abb. 1 und 2. Man erkennt, daß die Ummagnetisierungsverluste mit steigender Glühtemperatur und Glühzeit zunächst ansteigen, ein Maximum erreichen, um dann abzusinken und bei hohen Glühtemperaturen wieder praktisch die Tiefstwerte zu erreichen.

Dieser gesetzmäßige Gang der Ummagnetisierungsverluste ist, wie die oszillographisch registrierten Hysteresisschleifen der Abb. 3 bis 6 zeigen, auf eine Änderung der Koerzitivkraft und der Form der Magnetisierungskurve zurückzuführen. Wie weiter Gefügeuntersuchungen lehrten, hängt die Änderung der Kurvenform direkt mit nichtmetallischen Einschlüssen zusammen. Während im ungeglühten Ausgangswerkstoff und auch nach mehrstündigem Glühen bei Temperaturen bis 800° C nur verhältnismäßig wenige Einschlüsse vorhanden waren

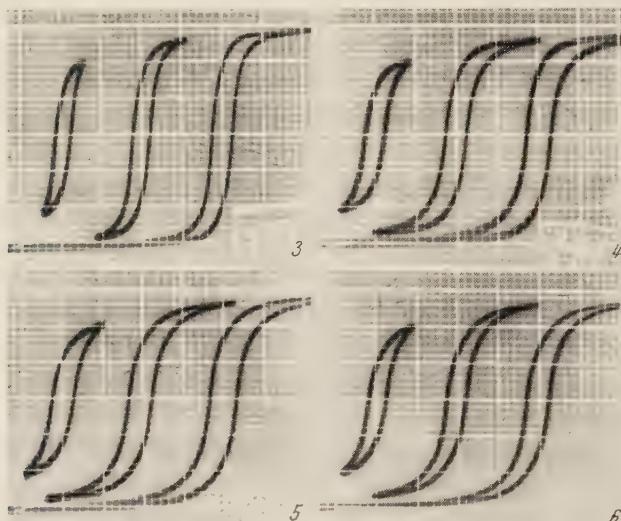


Abb. 3 bis 6. Einfluß der Glühtemperatur von Transformatorenblechen auf die Form der Hysteresisschleife für Induktionen von 10, 13 und 15 kG. Glühung in Schutzgas (85% Stickstoff, 15% Wasserstoff). Glühdauer 10 Stunden

Abb. 3. Glühtemperatur 800° C
Abb. 5. Glühtemperatur 1050° C

Abb. 4. Glühtemperatur 900° C
Abb. 6. Glühtemperatur 1200° C

(Abb. 7), zeigt die einer Glühtemperatur von 900° C entsprechende Abb. 8 schmale, langgestreckte, nur bei stärkerer Vergrößerung erkennbare Einschlüsse. Die Zahl und Größe der Einschlüsse nimmt mit steigender Temperatur zunächst zu. Sie werden auch bei schwächerer Vergrößerung sichtbar (Abb. 9) und erreichen schließlich unter Vergrößerung ihrer Zahl nach Glühen bei 1200° C Lineardimensionen bis zu 30 Mikron (Abb. 10).

Die beim Glühen des Stahles neugebildeten Einschlüsse sind durch eine Sauerstoffsaufnahme der Schmelze beim Frischprozeß bedingt. Auf Grund der durchgeföhrten Untersuchungen muß angenommen werden, daß beim Glühen mit steigender Temperatur bereits im Stahl vorhandene, submikroskopische oxydische Einschlüsse durch Koagulation eine Vergrößerung erfahren und daher im Schliffbild zuerst bei stärkerer, später auch bei schwächerer Vergrößerung erkennbar werden. Mit steigender



Abb. 7 bis 10. Einfluß der Glühtemperatur von Transformatorenblechen auf das Gefügebild. Glühung in Schutzgas (85% Stickstoff, 15% Wasserstoff). Glühdauer 10 Stunden
Abb. 7. Glühtemperatur 800° C (Vergr. 130 ×) Abb. 8. Glühtemperatur 900° C (Vergr. 400 ×)
Abb. 9. Glühtemperatur 1050° C (Vergr. 130 ×) Abb. 10. Glühtemperatur 1200° C (Vergr. 130 ×)
Abb. 11 und 12. Schliffbilder des untersuchten Transformatorenstahles nach einer Glühung im Hochvakuum
(Glühdauer 5 Stunden)
Abb. 11. Glühtemperatur 1000° C (Vergr. 130 ×) Abb. 12. Glühtemperatur 1250° C (Vergr. 130 ×)

Temperatur tritt ferner auch eine Änderung der Teilchenform ein. Die bei niedrigen Glühtemperaturen ausgeprägte Formanisotropie der Einschlüsse nimmt bei hohen Glühtemperaturen ab, um schließlich praktisch unmerkbar zu werden.

Die Änderung der Breite und Form der Hysteresisschleife steht mit diesem Befund in voller Übereinstimmung. Bei Glühtemperaturen bis etwa 800° C sind die Einschlüsse so klein, daß sie weder die Koerzitivkraft noch die Form der Magnetisierungskurve beeinflussen können; die Ummagnetisierungsverluste liegen niedrig. Mit steigender Glühtemperatur und Glühdauer überschreiten die Lineardimensionen der Einschlüsse die kritische Grenze; die Koerzitivkraft nimmt zu, die Hysteresisschleife ändert ihre Form (Abb. 4). Mit wachsendem Gesamtvolumen der Einschlüsse verringert sich weiter die Steilheit der Magnetisierungskurve (Abb. 5). Die Verflachung bleibt auch dann noch bestehen, wenn die Koagulation der Teilchen soweit fortgeschritten ist, daß deren Größe außerhalb des für die Koerzitivkraft kritischen Bereiches fällt (Abb. 6).

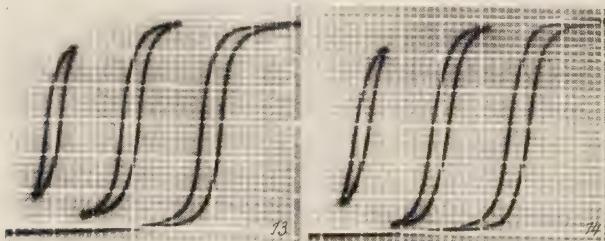


Abb. 13 und 14. Hysteresisschleifen eines Transformatorenbleches nach Glühung im Hochvakuum für eine Induktion von 10, 13 und 15 kG. (Glühdauer 5 Stunden)

Abb. 13. Glühtemperatur 1000° C. Abb. 14. Glühtemperatur 1250° C

Besonders schädlich in weichmagnetischen Werkstoffen sind demnach Einschlüsse von nadeliger oder plattiger Form, also stark anisotroper Gestalt. Die Erhöhung der Koerzitivkraft bei Vorhandensein von Korngrenzenzementit oder von Nitridnadeln ist ja bekannt. Größere, runde Einschlüsse bedingen wohl keine Verbreiterung der Hysteresisschleife, haben jedoch eine unerwünschte Neigungsänderung der Kurve, eine Herabsetzung der Permeabilität zur Folge. Bei der Herstellung solcher Werkstoffe muß demnach angestrebt werden, das Gesamtvolumen der nichtmetallischen Einschlüsse möglichst niedrig zu halten. Der Reinheit und auch der Sauerstofffreiheit des Stahles kommt somit besondere Bedeutung zu. Um eine Überfrischung zu vermeiden, wird deshalb für die praktische Herstellung von Transformatorenblechen empfohlen, den Kohlenstoffgehalt im Stahlblock nicht unter 0,05 bis 0,07% zu senken und die erforderliche weitere Entkohlung auf wenige tausendstel Prozente durch Glühen der fertiggewalzten Bleche in einer entsprechenden Atmosphäre vorzunehmen.

Trotzdem wird eine vollkommene Sauerstofffreiheit bei der großtechnischen Erzeugung von Transformatorenblechen meist nicht erreicht, wie die von Charge zu Charge, bzw. auch innerhalb einer Charge oft erheblich schwankenden Ummagnetisierungsverluste beweisen. Diese Schwankungen können jedoch bei gleichzeitiger Herabsetzung der Verluste durch eine Schlußglühung im Hochvakuum ausgeglichen werden. Wie Untersuchungen des Verfassers [10] am gleichen Versuchswerkstoff, mit dem die vorerwähnten Glühungen in Schutzgasatmosphäre ausgeführt worden waren, lehrten, sind bei Vornahme der Glühung im Hochvakuum (10^{-4} Torr) die Ummagnetisierungsverluste praktisch unab-



Abb. 15 und 16. Einfluß der Glühatmosphäre auf die Korngröße eines Transformatorenstahles (Glühtemperatur 1200° C, Glühdauer 10 Stunden). Ätzung der Schritte mit 2%iger alkoholischer Salpetersäure. Vergr. 65 ×

Abb. 15. Glühung in Schutzgas (85% Stickstoff, 15% Wasserstoff)

Abb. 16. Glühung im Hochvakuum (10^{-4} Torr)

hängig von der Glühtemperatur und liegen um rund 10% niedriger als die Optimalwerte bei Schutzgasglühung. Diese Verbesserung der magnetischen Eigenschaften ist, wie Abb. 11 und 12 zeigen, darauf zurückzuführen, daß beim Glühen im Hochvakuum nicht nur keine neuen Einschlüsse entstehen können, sondern daß auch, im Ausgangsmaterial vorhandene, bereits bei schwächerer Vergrößerung im Schliffbild sichtbare Einschlüsse zersetzt werden. Die weitgehende Freiheit des Werkstoffes von nichtmetallischen Einschlüssen wirkt sich ferner gemäß Abb. 13 und 14 in der Steilheit der Magnetisierungskurve aus. Die geringfügige Verflachung der Kurven im Bereich der Einmündung in die Sättigung (Abb. 13) steht im Sinne der NÉELSchen Theorie in Übereinstimmung mit dem Aussehen der Gefügebilder.

Da nichtmetallische Einschlüsse das Kornwachstum bei hohen Glühtemperaturen behindern, ist die Korngröße der im Hochvakuum geglühten Proben ein Vielfaches gegenüber einem bei gleichen Bedingungen,

jedoch in Schutzgasatmosphäre behandelten Material (vgl. Abb. 15 und 16). Weiter konnte festgestellt werden, daß auch bei kaltgewalzten Eisen-Silizium-Blechen durch Glühung im Hochvakuum das Kornwachstum und außerdem die Ausbildung der für die magnetischen Eigenschaften günstigen Rekristallisationstextur gefördert wird. Die Hochvakuumglühung von Transformatorenblechen dürfte somit gegenüber der bisher üblichen Schutzgasglühung bedeutende Vorteile bieten.

Literatur

1. L. NÉEL, Ann. Univ. Grenoble **22**, 299/343 (1947).
2. L. NÉEL, Physica **15**, 225/234 (1949).
3. L. NÉEL, C.R. **220**, 738/740 (1945).
4. L. NÉEL, Journ. de Physique et le Radium **9**, 184/192 (1948).
5. A. POMP u. H. WÜBBENHORST, Mitt. K. Wilh.-Inst. Eisenforschung **23**, 279/292 (1941).
6. F. PAWLEK, Magnetische Werkstoffe. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellung, Bd. 11. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag. 1952. S. 154.
7. H. H. MEYER u. H. SCHLÜTER, Stahl und Eisen **73**, 1706/1715 (1953).
8. F. LIHL u. P. ZEMSCH, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen **26**, 535/540 (1955).
9. F. LIHL u. P. ZEMSCH, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen **26**, 599/602 (1955).
10. F. LIHL, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, im Druck.

Über die Deutung der Maxwellschen Gleichungen mit Hilfe elektrischer und magnetischer Mengen.

Von

Hellmut Hofmann

Mitteilung aus dem Institut für Einführung in die Stark- und Schwachstromtechnik, Wien

(Eingegangen am 25. September 1956)

Zusammenfassung.

Die Mittelwertsbildung der Gleichungen der Elektronentheorie führt bekanntlich auf die im Makrobereich gültigen MAXWELLSchen Gleichungen, so daß sich letztere im Sinne H. A. LORENTZ' allein mit Hilfe elektrischer Ladungen deuten lassen. In diesem Falle besitzt die Größe \mathfrak{B} die Bedeutung der Feldstärke des magnetischen Makrofeldes. Es läßt sich nun zeigen, daß man durch Mittelwertsbildung analoger Gleichungen des Mikrobereiches, die auf elektrische *und* magnetische Mengen zurückgeführt werden, ebenfalls die MAXWELLSchen Gleichungen erhalten kann. Nach dieser „Theorie elektrischer und magnetischer Mengen“ ist die Größe \mathfrak{H} die Feldstärke des magnetischen Makrofeldes. Die Feldstärke des elektrischen Makrofeldes ist in beiden Fällen die Vektorgröße \mathfrak{E} .

1. Die Grundgleichungen der Elektronentheorie und ihre Mittelwertsbildung

Nach der Elektronentheorie gelten im Mikrobereich die Gleichungen:

$$\text{rot } \mathfrak{h}^{(E)} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{e}^{(E)}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} \varrho_{mi}^{(el)} \mathfrak{v}, \quad (\text{Ia})$$

$$\text{rot } \mathfrak{e}^{(E)} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{h}^{(E)}}{\partial t}, \quad (\text{IIa})$$

$$\text{div } \mathfrak{e}^{(E)} = \varrho_{mi}^{(el)}, \quad (\text{IIIa})$$

$$\text{div } \mathfrak{h}^{(E)} = 0. \quad (\text{IVa})$$

(Anm.: Vektorgrößen des Mikrobereiches werden mit Kleinbuchstaben geschrieben! Bei den Gleichungen findet das LORENTZsche Maßsystem Anwendung.)

Index (E) Elektronentheorie („Theorie der Elementarströme“).

$\varrho_{mi}^{(el)}$ Dichte der elektrischen Ladung im Mikrobereich.

c_0 Vakuumlichtgeschwindigkeit.

Das elektrische Mikrofeld $e^{(E)}$ besitzt als Quellen gemäß (IIIa) die elektrischen Ladungen, seine Wirbel sind entsprechend (IIa) mit der zeitlichen Ableitung des magnetischen Feldvektors verknüpft. Das magnetische Mikrofeld $h^{(E)}$ wird ausschließlich auf die Wirkung bewegter elektrischer Ladungen zurückgeführt, die im allgemeinen Fall auch eine zeitliche Änderung der elektrischen Feldstärke hervorrufen (Gl. Ia), es ist also quellenfrei (Gl. IVa).

Bildet man die räumlichen und zeitlichen Mittelwerte der vier Gleichungen, wobei die makroskopisch sehr kleinen, jedoch eine zur Mittelwertsbildung immer noch ausreichende Anzahl von Elementarladungen enthaltenden Volumselemente „mathematisch“ begrenzt sein müssen (über den Begriff der „mathematischen“ Bereichsabgrenzung siehe [1]), so erhält man die folgenden Zusammenhänge, deren genaue Ableitung in den Fachwerken der theoretischen Physik (siehe etwa [2]) nachgeschlagen werden kann: Aus Gl. (IIIa) gewinnt man den Mittelwert der elektrischen Ladungsdichte. Diese makroskopisch in Erscheinung tretende resultierende Ladungsdichte wird „freie“ elektrische Ladungsdichte $\varrho^{(el)}$ genannt. Sie ist die algebraische Summe aus der Dichte der „wahren“ elektrischen Ladungen $\varrho_{wa}^{(el)}$ und der Dichte der elektrischen Polarisationsladungen $\varrho_P^{(el)}$. Es gilt also, da hier Mittelwertsbildung und Differentiation vertauschbare Operationen sind,

$$\overline{\operatorname{div} e^{(E)}} = \operatorname{div} \overline{e^{(E)}} = \overline{\varrho_{mi}^{(el)}} = \varrho^{(el)} = \varrho_{wa}^{(el)} + \varrho_P^{(el)} = \varrho_{wa}^{(el)} - \operatorname{div} \mathfrak{P}. \quad (1)$$

Gl. (1) verwendet bereits den Zusammenhang der makroskopischen Feldgröße \mathfrak{P} mit ihrer zugehörigen Ladungsdichte $\varrho_P^{(el)}$:

$$- \operatorname{div} \mathfrak{P} = \varrho_P^{(el)}, \quad (2)$$

Aus Gl. (Ia) erhält man vorerst

$$\overline{\operatorname{rot} h^{(E)}} = \operatorname{rot} \overline{h^{(E)}} = \frac{1}{c_0} \overline{\frac{\partial e^{(E)}}{\partial t}} + \frac{1}{c_0} \overline{\varrho_{mi}^{(el)} v} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \overline{e^{(E)}}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} \overline{\varrho_{mi}^{(el)} v}. \quad (3)$$

Bewegte Ladungen können nun

a) zum Leistungsstrom beitragen, es ist dann

$$\overline{(\varrho_{mi}^{(el)} v)_L} = g \quad (4)$$

die makroskopische Leistungsstromdichte,

b) Polarisationsladungen sein, für die der Zusammenhang

$$\overline{(\varrho_{mi}^{(el)} v)_P} = \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t}, \quad (5)$$

$\partial \mathfrak{P} / \partial t$ Dichte des elektrischen Polarisationsstromes, gilt,

1. H. HOFMANN, Zur Frage der Bereichsabgrenzung elektrisch und magnetisch polarisierter Materie, E. u. M. 73 (1956), H. 10.
2. CL. SCHAEFER, Einführung in die theoretische Physik, Bd. III/1, Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter u. Co. 1932.

c) in Form von stationären Elementarströmen Ursache für den Magnetismus der Materie sein. Für die Magnetisierungsstromdichte, das ist die makroskopisch in Erscheinung tretende Dichte der Elementarströme $g^{(E)}$, lässt sich der Zusammenhang

$$\overline{(\varrho_{mi}^{(el)} v)_E} = g^{(E)} = \text{rot } c_0 \mathfrak{M} \quad (6)$$

nachweisen. Die Elektronentheorie ist also bezüglich des Magnetismus der Materie eine „Theorie der Elementarströme“.

Aus (4), (5) und (6) folgt zunächst

$$\overline{(\varrho_{mi}^{(el)} v)} = \overline{(\varrho_{mi}^{(el)} v)_L} + \overline{(\varrho_{mi}^{(el)} v)_P} + \overline{(\varrho_{mi}^{(el)} v)_E} = g + \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + c_0 \text{rot } \mathfrak{M}, \quad (7)$$

und weiter aus (3) und (7)

$$\text{rot } \overline{\mathfrak{h}^{(E)}} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \overline{\mathfrak{e}^{(E)}}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \text{rot } \mathfrak{M} + \frac{1}{c_0} g. \quad (8)$$

Gl. (IIa) liefert

$$\overline{\text{rot } \mathfrak{e}^{(E)}} = \text{rot } \overline{\mathfrak{e}^{(E)}} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \overline{\mathfrak{h}^{(E)}}}{\partial t} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \overline{\mathfrak{h}}^{(E)}}{\partial t}, \quad (9)$$

und aus (IVa) gewinnt man schließlich

$$\overline{\text{div } \mathfrak{h}^{(E)}} = \text{div } \overline{\mathfrak{h}^{(E)}} = 0. \quad (10)$$

Aus den Beziehungen (8), (9), (1) und (10) kann man sofort die MAXWELLSchen Gleichungen erhalten, wenn man den Mittelwert der elektrischen Mikrofeldstärke $\overline{\mathfrak{e}^{(E)}}$ mit dem makroskopischen Feldvektor \mathfrak{E} identifiziert

$$\overline{\mathfrak{e}^{(E)}} \equiv \mathfrak{E}, \quad (11)$$

und ebenso den Mittelwert der magnetischen Mikrofeldstärke $\overline{\mathfrak{h}^{(E)}}$ mit dem makroskopischen Vektor \mathfrak{B}

$$\overline{\mathfrak{h}^{(E)}} \equiv \mathfrak{B} \quad (12)$$

Aus (8) folgt nämlich zunächst unter Berücksichtigung von (11) und (12)

$$\text{rot } \mathfrak{B} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \text{rot } \mathfrak{M} + \frac{1}{c_0} g. \quad (13)$$

Mit

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P} \quad (14)$$

und

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{B} - \mathfrak{M} \quad (15)$$

ergibt sich dann aus (13) die I. MAXWELLSche Gleichung

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} g. \quad (\text{I})$$

Gl. (9) liefert mit (11) und (12) die II. MAXWELLSche Gleichung

$$\text{rot } \mathfrak{E} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}. \quad (\text{II})$$

und aus (1) ergibt sich mit (11) und (14) die III. MAXWELLSche Gleichung
 $\operatorname{div} \mathfrak{D} = \varrho_{wa}^{(el)}$. (III)

Schließlich führt die Bedingung (12) in Gl. (10) eingesetzt auf die IV. MAXWELLSche Gleichung

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0. \quad \text{(IV)}$$

Nach der Elektronentheorie haben also neben den Polarisationsvektoren \mathfrak{P} und \mathfrak{M} der Vektor \mathfrak{E} des elektrischen und der Vektor \mathfrak{B} des magnetischen Makrofeldes wesentliche Bedeutung. Die Größen \mathfrak{D} und \mathfrak{H} , definiert durch die Gln. (14) und (15), treten als reine Rechengrößen theoretisch gesehen mehr in den Hintergrund.

Die umgeformten MAXWELLSchen Gleichungen

$$(13) \quad \operatorname{rot} \mathfrak{B} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \operatorname{rot} c_0 \mathfrak{M} + \mathfrak{g} \right), \quad \text{(Ib)}$$

$$(II) \quad \operatorname{rot} \mathfrak{E} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}, \quad \text{(IIb)}$$

$$(1), (11) \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = \varrho'^{(el)} = \varrho_{wa}^{(el)} - \operatorname{div} \mathfrak{P}, \quad \text{(IIIb)}$$

$$(IV) \quad \operatorname{div} \mathfrak{B} = 0, \quad \text{(IVb)}$$

bestimmen die makroskopischen Feldvektoren \mathfrak{E} und \mathfrak{B} des elektromagnetischen Feldes. Sie sind gleichsam das makroskopische Abbild der Grundgleichungen der Elektronentheorie (Ia) bis (IVa) und lassen sich in analoger Weise, wie es vorhin bei diesen geschehen ist, deuten: Der elektrische Feldvektor \mathfrak{E} besitzt als Quellen die makroskopisch resultierend in Erscheinung tretenden, das sind die „freien“ Ladungen (Gl. IIIb), seine Wirbel sind durch die zeitliche Ableitung des magnetischen Feldvektors \mathfrak{B} gemäß Gl. (IIb) gegeben. Der magnetische Feldvektor \mathfrak{B} wird wieder nur durch bewegte elektrische Ladungen bestimmt, die makroskopisch einerseits als Stromdichten $\partial \mathfrak{P} / \partial t$ des Polarisationsstromes, $\operatorname{rot} c_0 \mathfrak{M}$ des Magnetisierungsstromes (der Elementarströme) und \mathfrak{g} des Leistungsstromes in Erscheinung treten, andererseits zu einer zeitlichen Änderung des elektrischen Feldvektors \mathfrak{E} Anlaß geben können (Gl. Ib). Der magnetische Feldvektor ist somit (wegen Fehlens magnetischer Mengen) quellenfrei (Gl. IVb).

Die in dieser Weise umgeformten MAXWELLSchen Gleichungen (Ib) bis (IVb), also die Gleichungen des elektromagnetischen Makrofeldes im Sinne der Elektronentheorie, wurden neuerdings von KNEISSLER in [3] eingehendst behandelt und auf bewegte Materie erweitert.

2. Die Grundgleichungen der „Theorie elektrischer und magnetischer Mengen“ und ihre Mittelwertsbildung

Es werden nun Gleichungen für den Mikrobereich angesetzt, nach denen das magnetische Feld nicht mehr quellenfrei sein soll, vielmehr

3. L. KNEISSLER, Die MAXWELLSche Theorie in veränderter Formulierung. Wien: Springer-Verlag. 1949.

sollen magnetische Mengen (Ladungen) existieren. Elektrisches und magnetisches Mikrofeld sind in analoger (symmetrischer) Weise miteinander verknüpft:

$$\operatorname{rot} \mathbf{h}^{(M)} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathbf{e}^{(M)}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} \varrho_{mi}^{(el)} \mathbf{v}, \quad (Ic)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{e}^{(M)} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathbf{h}^{(M)}}{\partial t} - \frac{1}{c_0} \varrho_{mi}^{(mgn)} \mathbf{v}, \quad (IIc)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{e}^{(M)} = \varrho_{mi}^{(el)}, \quad (IIIc)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{h}^{(M)} = \varrho_{mi}^{(mgn)}. \quad (IVc)$$

Index (M) „Theorie elektrischer und magnetischer Mengen“, kurz „Mengentheorie“,
 $\varrho_{mi}^{(el)}, \varrho_{mi}^{(mgn)}$ elektrische, bzw. magnetische Ladungsdichte im Mikrobereich.

Die Mittelwertsbildung dieser Gleichungen:

$$(IIIc) \quad \overline{\operatorname{div} \mathbf{e}^{(M)}} = \operatorname{div} \overline{\mathbf{e}^{(M)}} = \overline{\varrho_{mi}^{(el)}} = \varrho'^{(el)} = \varrho_{wa}^{(el)} + \varrho_P^{(el)} = \varrho_{wa}^{(el)} - \operatorname{div} \mathfrak{M}. \quad (16)$$

Gl. (16) ist natürlich völlig analog der früheren Beziehung (1), da nach wie vor elektrische Ladungen als Quellen des elektrischen Feldes angenommen werden. Der Mittelwert der elektrischen Ladungsdichte ist dann wieder die makroskopisch resultierend in Erscheinung tretende „freie“ elektrische Ladungsdichte $\varrho'^{(el)}$.

$$(IVc) \quad \overline{\operatorname{div} \mathbf{h}^{(M)}} = \operatorname{div} \overline{\mathbf{h}^{(M)}} = \overline{\varrho_{mi}^{(mgn)}} = \varrho'^{(mgn)} = \varrho_{wa}^{(mgn)} + \varrho_P^{(mgn)} = \varrho_{wa}^{(mgn)} - \operatorname{div} \mathfrak{M}. \quad (17)$$

Die gleichartige Beziehung ergibt sich jetzt auch für die Divergenz der mittleren magnetischen Feldstärke, sie ist durch die Dichte der resultierenden „freien“ magnetischen Mengen gegeben, wobei wieder der makroskopische Zusammenhang des magnetischen Polarisationsvektors mit der Dichte der magnetischen Polarisationsladungen

$$- \operatorname{div} \mathfrak{M} = \varrho_P^{(mgn)} \quad (18)$$

verwendet wurde. Sieht man — in Übereinstimmung mit der bisherigen Erfahrung — von der Existenz „wahrer“ Magnetmengen ab, so erhält man wegen

$$\varrho_{wa}^{(mgn)} = 0 \quad (19)$$

aus Gl. (17)

$$\operatorname{div} \overline{\mathbf{h}^{(M)}} = \varrho'^{(mgn)} = \varrho_P^{(mgn)} = - \operatorname{div} \mathfrak{M}. \quad (20)$$

Aus Gl. (Ic) ergibt sich zunächst wieder wie in Gl. (3)

$$\overline{\operatorname{rot} \mathbf{h}^{(M)}} = \operatorname{rot} \overline{\mathbf{h}^{(M)}} = \frac{1}{c_0} \overline{\frac{\partial \mathbf{e}^{(M)}}{\partial t}} + \frac{1}{c_0} \overline{\varrho_{mi}^{(el)} \mathbf{v}} = \frac{1}{c_0} \overline{\frac{\partial \mathbf{e}^{(M)}}{\partial t}} + \frac{1}{c_0} \overline{\varrho_{mi}^{(el)} \mathbf{v}}. \quad (21)$$

Da der Magnetismus der Materie im Sinne der hier besprochenen Theorie durch magnetische Mengen und nicht durch stationäre Elementarströme hervorgerufen wird, fällt jetzt die Magnetisierungsstromdichte, das dritte Glied in Gl. (7), fort und es wird

$$\overline{\varrho_{mi}^{(el)} v} = \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + g. \quad (22)$$

Bewegte Ladungen in ruhender Materie treten also nach der „Theorie elektrischer und magnetischer Mengen“ makroskopisch nur in Form von Polarisations- und Leitungsströmen auf.

Gl. (21) ergibt mit Gl. (22) die Beziehung

$$\text{rot } \overline{\mathfrak{h}^{(M)}} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \overline{\mathfrak{e}^{(M)}}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} g. \quad (23)$$

Schließlich folgt aus (IIb)

$$\text{rot } \overline{\mathfrak{e}^{(M)}} = \text{rot } \overline{\mathfrak{e}^{(M)}} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \overline{\mathfrak{h}^{(M)}}}{\partial t} - \frac{1}{c_0} \overline{\varrho_{mi}^{(mgn)} v} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \overline{\mathfrak{h}^{(M)}}}{\partial t} - \frac{1}{c_0} \overline{\varrho_{mi}^{(mgn)} v}. \quad (24)$$

In ruhender Materie kommen bewegte Magnetmengen nur bei zeitlicher Änderung des magnetischen Polarisationszustandes in Frage solange man die Existenz „wahrer“ Magnetmengen nicht annehmen will. Die Dichte dieses magnetischen Polarisationsstromes ist wegen der völligen Gleichtartigkeit des elektrischen und magnetischen Feldes im Rahmen der hier besprochenen Theorie analog zu Gl. (5)

$$(\overline{\varrho_{mi}^{(mgn)} v})_P = \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = \overline{\varrho_{mi}^{(mgn)} v}. \quad (25)$$

Auf die Ableitung dieser Beziehung kann verzichtet werden, da sie — wie gesagt — der elektrischen gleichartig ist, diese aber in der vorhandenen Literatur bereits eingehendst behandelt wurde (siehe etwa [4], § 20).

Gl. (24) liefert dann mit Gl. (25)

$$\text{rot } \overline{\mathfrak{e}^{(M)}} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \overline{\mathfrak{h}^{(M)}}}{\partial t} - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t}. \quad (26)$$

Aus den Gln. (16), (20), (23) und (26) erhält man nun tatsächlich wieder die MAXWELLSchen Gleichungen, wenn man diesmal den Mittelwert der mikroskopischen magnetischen Feldstärke $\overline{\mathfrak{h}^{(M)}}$ mit dem makroskopischen Vektor \mathfrak{H} der MAXWELL-Theorie identifiziert

$$\overline{\mathfrak{h}^{(M)}} \equiv \mathfrak{H} \quad (27)$$

und wieder wie vorhin bei den Gleichungen der Elektronentheorie den Mittelwert der elektrischen Mikrofeldstärke $\overline{\mathfrak{e}^{(M)}}$ mit dem makroskopischen Feldvektor \mathfrak{E}

$$\overline{\mathfrak{e}^{(M)}} \equiv \mathfrak{E}. \quad (28)$$

Die im Makrobereich gültigen Definitionen (14) und (15) sind hier als Definitionen für die Vektoren \mathfrak{D} und \mathfrak{B} aufzufassen, die im Rahmen der „Theorie elektrischer und magnetischer Mengen“ als reine Rechengrößen in den Hintergrund treten:

$$(14) \quad \mathfrak{D} = \mathfrak{E} + \mathfrak{P}, \quad (29)$$

$$(15) \quad \mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \mathfrak{M}. \quad (30)$$

Es liefert jetzt Gl. (23) mit den Beziehungen (27), (28) und (29) wieder die I. MAXWELLSche Gleichung

$$(I) \quad \text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} \mathfrak{g}.$$

Aus Gl. (26) ergibt sich unter Berücksichtigung der Identitäten (27) und (28) und der Definition (30)

$$(II) \quad \text{rot } \mathfrak{E} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}.$$

Wegen Gl. (28) und Gl. (29) folgt aus Gl. (16)

$$(III) \quad \text{div } \mathfrak{D} = \varrho_{wa}^{(el)}$$

und schließlich führt Gl. (20) unter Verwendung von Gl. (27) und Gl. (30) auf die IV. MAXWELLSche Gleichung

$$(IV) \quad \text{div } \mathfrak{B} = 0.$$

Man kann also die MAXWELLSchen Gleichungen auch anders umformen als dies durch die Gln. (Ib) bis (IVb) entsprechend den Vorstellungen der Elektronentheorie geschehen ist und erhält dann eine Form, die als Gleichungssystem des elektromagnetischen Makrofeldes im Sinne der „Theorie elektrischer und magnetischer Mengen“ aufgefaßt werden muß:

$$(I), (29) \quad \text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{1}{c_0} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + \mathfrak{g} \right), \quad (\text{Id})$$

$$(II), (30) \quad \text{rot } \mathfrak{E} = - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} - \frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t}, \quad (\text{IId})$$

$$(III), (16) \quad \text{div } \mathfrak{E} = \varrho'^{(el)} = \varrho_{wa}^{(el)} - \text{div } \mathfrak{P}, \quad (\text{IIId})$$

$$(IV), (20), (30) \quad \text{div } \mathfrak{H} = \varrho'^{(mgn)} = - \text{div } \mathfrak{M}. \quad (\text{IVd})$$

Die umgeformten MAXWELLSchen Gleichungen (Id) bis (IVd) bestimmen die im Rahmen der Mengentheorie als Feldstärken des elektromagnetischen Makrofeldes aufzufassenden Vektorgrößen \mathfrak{E} und \mathfrak{H} . Sie stellen wieder ein makroskopisches Abbild der Grundgleichungen des Mikrobereiches (Gln. Ic bis IVc) dar und können in gleicher Weise wie diese gedeutet werden: Die Quellen des elektrischen und des magnetischen Feldes sind die resultierend in Erscheinung tretenden „freien“ elektrischen, bzw. magnetischen Ladungen (Gl. IIId und Gl. IVd). Die Wirbel der beiden Feldstärken sind jeweils durch die zeitliche Änderung der Feldstärke und die bewegten Mengen des anderen Feldes bestimmt (Gl. Id und Gl. IId), wobei bewegte Mengen im elek-

trischen Feld makroskopisch als Polarisationsströme der Dichte $\partial \mathfrak{P} / \partial t$ und als Leitungsströme der Dichte \mathfrak{g} , im magnetischen Feld wegen Fehlens „wahrer“ Magnetmengen nur als Polarisationsströme der Dichte $\partial \mathfrak{M} / \partial t$, in Erscheinung treten.

3. Vergleich der beiden Theorien und Anwendung ihrer Größen

Die Ableitungen des Abschnittes 2 haben gezeigt, daß die MAXWELLSchen Gleichungen nicht nur im Sinne der Elektronentheorie, sondern auch im Sinne einer „Theorie elektrischer und magnetischer Mengen“ gedeutet werden können. Diese Möglichkeit besteht im wesentlichen wegen der bekannten Äquivalenz von Wirbelring und Doppelschicht, so daß man den Magnetismus der Materie entweder auf Elementarströme der makroskopisch in Erscheinung tretenden Dichte

$$(6) \quad \mathfrak{g}^{(E)} = \text{rot } c_0 \mathfrak{M}$$

oder aber auf magnetische Mengen der makroskopischen Dichte

$$(20) \quad \varrho_P^{(mgn)} = - \text{div } \mathfrak{M}$$

zurückführen kann. Die Elektronentheorie ist demnach nicht die einzige mögliche Theorie, die bei Anwendung auf das Kontinuum, also bei Mittelwertsbildung der Feldgleichungen des Mikrobereiches, auf die mit der Erfahrung in Einklang stehenden MAXWELLSchen Gleichungen führt. Auch andere Folgerungen beider Theorien, etwa im bezug auf den Kraftangriff des Feldes an der Materie, führen zu gleichen meßbaren und in diesem Fall mit dem Energieprinzip in Einklang stehenden Ergebnissen, so daß zunächst keine experimentelle Möglichkeit besteht eindeutig zugunsten einer der beiden Theorien zu entscheiden. (Vgl. die Erörterungen über den Kraftangriff des stationären elektromagnetischen Feldes an der Materie [5].) Der Vorteil der Elektronentheorie ist jedoch offensichtlich: Sie vermag auf wesentlich einfacher Weise, nämlich nur mit Hilfe elektrischer Ladungen, das Geschehen im elektromagnetischen Feld zu deuten und es ist ein in der Wissenschaft wohl allgemein angewendetes Prinzip, der einfacheren Theorie den Vorzug zu geben. Verschiedene neuere Untersuchungen, wie etwa die Forderung DIRACS nach der Existenz unipolarer Magnetmengen aus quantentheoretischen Überlegungen heraus [6] und andere im folgenden zu besprechende Gründe mögen jedoch die vorliegende Untersuchung und die Aufstellung von Grundgleichungen für den Mikrobereich im Sinne einer „Theorie elektrischer und magnetischer Mengen“ gerechtfertigt erscheinen lassen. Sollten tatsächlich unipolare Magnetpole nachgewiesen werden, so würden sich die Grundgleichungen dieser Theorie in keiner Weise ändern, im Makrobereich hingegen würde dann die Be-

5. H. HOFMANN, Über den Kraftangriff des stationären elektromagnetischen Feldes an der Materie. Österr. Ing.-Archiv, **10**, 393 (1956)
6. P. A. M. DIRAC, Quantised Singularities in the Electromagnetic Field. Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 60 (1931).

ziehung (19) wegfallen und demnach aus (17), (27) und (30) die geänderte IV. MAXWELLSche Gleichung

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = \varrho_{wa}^{(mgn)} \quad (\text{IV}')$$

folgen.

Die eigentliche Veranlassung zu den vorliegenden Untersuchungen bilden jedoch folgende Umstände: Seit durch die Elektronentheorie dem Vektor \mathfrak{B} die Bedeutung der makroskopischen magnetischen Feldstärke zugewiesen wurde, kommt es immer wieder zu Auseinandersetzungen über die Benennung der Vektoren \mathfrak{B} und \mathfrak{H} und, was viel schwerer wiegt, zu falschen Anwendungen dieser Größen.

Zur Frage der Benennung möchte ich kurz in folgender Weise Stellung nehmen: Wie gezeigt wurde, kommt der Größe \mathfrak{B} eben nur im Sinne der Elektronentheorie die Bedeutung der makroskopischen Feldstärke des Magnetfeldes zu, während sie nach der „Mengentheorie“ dem Vektor \mathfrak{H} zuzuschreiben ist. Unzweifelhaft besitzt nach den heutigen Anschauungen die Anlehnung an die Elektronentheorie erheblich mehr Berechtigung, doch ist die Frage des Magnetismus der Materie sicherlich noch nicht als restlos geklärt zu bezeichnen. Die Schwierigkeiten, die bei der manchmal geforderten Übertragung der Bezeichnung „magnetische Feldstärke“, die bisher allgemein für den Vektor \mathfrak{H} Anwendung gefunden hat, auf den Vektor \mathfrak{B} entstehen würden, sind angesichts der eben erwähnten Gründe meines Erachtens nicht zu rechtfertigen. Man stelle sich nur das Unglück vor, wenn nach langsame Umgewöhnung an die andere Bezeichnungsweise plötzlich doch Magnetmengen entdeckt würden und man wieder zur alten Terminologie zurückkehren müßte! Am ehesten gangbar erscheint mir der Weg, keine der beiden Größen magnetische Feldstärke zu nennen, sondern \mathfrak{B} weiterhin „magnetische Induktion“ und \mathfrak{H} etwa „magnetische Erregung“.

Ein Beispiel für unrichtige Anwendung magnetischer Größen durch unerlaubte Produktbildung einer Größe der einen mit einer solchen der anderen der beiden besprochenen Theorien, was physikalisch gesehen natürlich keinen Sinn haben kann, ist der an einer Literaturstelle [7] erst kürzlich angegebene „mögliche“ Ansatz für eine Kraftdichte im magnetischen Feld

$$f = \varrho'^{(mgn)} \cdot \mathfrak{B} = \operatorname{div} \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{B}. \quad (31)$$

Die Autoren haben diesen Ansatz selbst auch nicht weiter verwendet, eine Begründung für seine Ablehnung wurde allerdings nicht gegeben und soll nun an dieser Stelle nachgetragen werden: Die Dichte der „freien“ magnetischen Ladungen $\varrho'^{(mgn)}$ kann sicherlich als Mengendichte des magnetischen Feldes angesehen werden (von der zusätzlich noch in Frage kommenden Leitungsstromdichte des stationären Falles wird vorerst abgesehen), man muß sich dann aber auch auf den Standpunkt der „Theorie magnetischer Mengen“ stellen! Die direkte (körperfeste) Kraftdichte in einem Feld ist nun definitionsgemäß ein Produkt

7. SOMMERFELD und BOPP, Zum Problem der MAXWELLSchen Spannungen.
Ann. Physik 8, H. 1/2 (1950).

aus Mengendichte und Feldstärke, doch muß im Falle magnetischer Mengen die Feldstärke dieser Theorie, also der Vektor \mathfrak{H} , herangezogen werden, nicht aber der Feldvektor \mathfrak{B} , dessen Anwendung Elementarströme an Stelle magnetischer Mengen zur Voraussetzung hat. Der Ansatz kann also mit Hilfe der Dichte $\varrho'^{(mgn)}$ nur so lauten:

$$f = \varrho'^{(mgn)} \cdot \mathfrak{H} = \operatorname{div} \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{H}. \quad (32)$$

Selbstverständlich kann man sich auch auf den anderen Standpunkt der Elektronentheorie, also der „Theorie der Elementarströme“, stellen und die Kraftdichte statt auf magnetische Mengen auf Elementarströme beziehen, dann gilt, wenn wieder zunächst von Leitungsströmen abgesehen wird, in diesem Fall das folgende (vektorielle) Produkt aus der jetzt als Mengendichte in Erscheinung tretenden Dichte der Elementarströme $g^{(E)}$ und der Feldstärke \mathfrak{B} dieser Theorie

$$f = \frac{1}{c_0} [g^{(E)} \mathfrak{B}] = [\operatorname{rot} \mathfrak{M} \mathfrak{B}]. \quad (33)$$

Multipliziert man jedoch die Dichte der magnetischen Mengen mit der Feldstärke des magnetischen Makrofeldes der „Theorie der Elementarströme“ \mathfrak{B} , wie es in Gl. (31) geschehen ist, so kann dies natürlich auf keine physikalisch sinnvolle Kraftdichte führen, ebenso wenig wie das folgende Vektorprodukt aus der Dichte der Elementarströme $g^{(E)}$ und dem Feldvektor magnetischer Mengen \mathfrak{H}

$$f = \frac{1}{c_0} [g^{(E)} \mathfrak{H}] = [\operatorname{rot} \mathfrak{M} \mathfrak{H}]. \quad (34)$$

In ebensolcher Weise ist im Vektorprodukt, das die Kraftdichte auf Leitungsströme darstellt, wieder je nach der in der Rechnung verwendeten Theorie der entsprechend richtige Feldvektor \mathfrak{H} oder \mathfrak{B} einzusetzen, es gilt also im Falle der „Theorie magnetischer Mengen“

$$f = \frac{1}{c_0} [g \mathfrak{H}] = [\operatorname{rot} \mathfrak{H} \mathfrak{H}], \quad (35)$$

im Falle der „Theorie der Elementarströme“ (Elektronentheorie)

$$f = \frac{1}{c_0} [g \mathfrak{B}] = [\operatorname{rot} \mathfrak{H} \mathfrak{B}]. \quad (36)$$

Man erhält somit im stationären Feld für magnetisierte und von Leitungsströmen durchflossene Materie die Kraftdichten der „Mengentheorie“ nach Gl. (32) und Gl. (35)

$$f = \varrho'^{(magn)} \cdot \mathfrak{H} + \frac{1}{c_0} [g \mathfrak{H}] = \operatorname{div} \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{H} + [\operatorname{rot} \mathfrak{H} \mathfrak{H}], \quad (37)$$

bzw. der „Theorie der Elementarströme“ nach Gl. (33) und Gl. (36)

$$f = \frac{1}{c_0} [g^{(E)} \mathfrak{B}] + \frac{1}{c_0} [g \mathfrak{B}] = [\operatorname{rot} \mathfrak{M} \mathfrak{B}] + [\operatorname{rot} \mathfrak{H} \mathfrak{B}] = [\operatorname{rot} \mathfrak{B} \mathfrak{B}]. \quad (38)$$

In der Tat lassen sich auch nur diese beiden sinnvollen Ansätze in die entsprechende Form mit Hilfe von Tensoren bringen

$$(37) \quad f = \operatorname{div} \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{H} + [\operatorname{rot} \mathfrak{H} \mathfrak{H}] = (\nabla, \mathfrak{H} \mathfrak{H} - \frac{1}{2} (\mathfrak{H})^2 \mathbf{I}), \quad (39)$$

$$(38) \quad f = [\operatorname{rot} \mathfrak{B} \mathfrak{B}] = (\nabla, \mathfrak{B} \mathfrak{B} - \frac{1}{2} (\mathfrak{B})^2 \mathbf{I}), \quad (40)$$

$\mathfrak{H} \mathfrak{H}, \mathfrak{B} \mathfrak{B}$ diadische Produkte,
 \mathbf{I} Einheitstensor,

wobei die beiden völlig analogen Tensoren jeweils aus dem Feldvektor der betreffenden Theorie allein aufgebaut sind.

Die weitere Problematik des Kraftangriffes im elektromagnetischen Feld wird vom Verfasser in [8] unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit niedergelegten Grundsätze behandelt, hier sollte nur gezeigt werden wie wichtig eine sinngemäße Anwendung der beiden Vektoren \mathfrak{H} und \mathfrak{B} , also eine klare Unterscheidung der beiden Theorien des Magnetismus, ist.

Abschließend sei vermerkt, daß die Anwendung der „Theorie magnetischer Mengen“ bisher praktisch auf die Magnetostatik, zumindest aber auf das stationäre Magnetfeld (siehe etwa [9]) beschränkt geblieben ist, wo der Begriff der magnetischen Menge, oder zum Beispiel der der Polstärke P

$$P = \int_V \varrho'_{(mgn)} dV = \int_V \operatorname{div} \mathfrak{H} dV, \quad (41)$$

die nichts anderes als ein Volumsintegral über die Dichte magnetischer Mengen ist, auch heute noch in Gebrauch steht. Die Aufstellung von Grundgleichungen dieser Theorie für den Mikrobereich, die sozusagen die Parallele zu den Grundgleichungen der Elektronentheorie bilden und in gleicher Weise wie diese im Makrobereich in die MAXWELLSchen Gleichungen münden, ermöglicht einerseits eine Erweiterung der „Mengentheorie“ auf das nichtstationäre elektromagnetische Feld, andererseits trägt sie zur Klärung der Bedeutung und Anwendung elektromagnetischer Größen bei. Über weitere Folgerungen, etwa im Bezug auf den elektromagnetischen Impuls, wird an anderer Stelle berichtet [10].

8. Siehe Fußnote Nr. 5, S. 248.

9. E. COHN, Das elektromagnetische Feld. Berlin: Springer-Verlag. 1927.

10. H. HOFMANN, Über den Kraftangriff des allgemeinen, nichtstationären elektromagnetischen Feldes an der Materie, Österr. Ing.-Archiv 11, 123 (1957).

Über Spektren und Nachleuchtdauer von Zementphosphoren*

Von

Arnold Pfahnl, Graz

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 6. April 1957)

Zusammenfassung

Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Absorptionsspektren einiger, durch Einlagerung organischer Moleküle in Magnesiumoxydchloridhydrat entstehender Zementphosphore wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Weiters wurde die Form des Abklingens und visuell, die Dauer des Nachleuchtens für verschiedene Temperaturen und Erregungszeiten bestimmt.

I. Herstellung der Präparate

Zementphosphore sind Leuchtstoffe, die durch die Einlagerung geringer Mengen organischer Moleküle in eine anorganische, zementartige Grundsubstanz entstehen und sich besonders durch relativ lange Nachleuchtdauern auszeichnen [1]. Sie gehören somit in die Gruppe jener Organophosphore, bei denen sich das Leuchtmolekül in fester Lösung befindet [2].

Bei der Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Präparate wird zur Grundsubstanz MgO eine mit dem organischen Leuchtstoff versetzte Lösung von $MgCl_2$ gegeben. Nach kräftigem Vermengen des MgO mit der Lösung wird im Trockenschrank je nach Präparat zwischen $140^\circ C$ und $180^\circ C$ getrocknet und das dabei entstehende harte, kristalline Magnesiumoxydhydrat zur Untersuchung in entsprechende Korngröße zerdrückt.

Als Beispiel soll die Herstellung des Uranin-Phosphors angegeben werden:

0,627 mg Uranin in $0,66 \text{ cm}^3$ $MgCl_2$ -Lösung (spez. Gewicht 1,302
bei $20^\circ C$) zu

1,0 g MgO

Vermengen

Trocknen im Trockenschrank bei $180^\circ C$.

* Diese Arbeit ist aus einer im Jahre 1948 im Physikalischen Institut der Universität Graz ausgeführten Dissertation hervorgegangen.

Weitere Leuchtstoffe wurden mit

Äsculin	Benzidin
Anthranylsäure	Chinaldinsäure
Phenantrren	Coriphosphin
Anthrazen	Carbazol
Chinin	Rhodamin B

angefertigt. Genauere Angaben über die Eigenschaften und Strukturformeln der organischen Aktivatoren finden sich z. B. in BEILSTEIN [3].

Die so erhaltenen groben Pulver leuchten bei der Erregung mit langwelligem UV in mehr oder weniger satten Farben, ohne daß jedoch die Leuchttintensitäten der Kristallphosphore (z. B. ZnSCdS) erreicht werden.

II. Spektren

a) Vergleich von Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren

Die Abb. 1 und 2 zeigen das Verhalten der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren bei verschiedenen Temperaturen.

Die Anregung erfolgte dabei mit einer Blauglas-Hg-Lampe Osram HgQu 500 entweder direkt oder, zur völligen Unterdrückung der über 405 μ liegenden Wellenlängen der Hg-Entladung, durch ein SCHOTT-Filter UG 2, 2 mm stark. Die Spektren wurden mit einem RUTHERFORD-Prismen-Spektroskop beobachtet; eine photographische Kammer ermöglichte mit dem gleichen Apparat die photographische Aufnahme der Spektren. Als Aufnahmematerial stand der Kodak Trix-X-Film zur Verfügung, dessen spektrale Empfindlichkeit bis etwa 670 μ reicht.

Zur Aufnahme der Phosphoreszenzspektren wurden erregende Lampe, Präparat und Spektrograph so angeordnet, daß eine Sektorscheibe den Spektrographenspalt während der Erregung abdeckte.

Zur Erwärmung wurde der Phosphor in einem Glaskrüppelchen in ein elektrisch geheiztes Luftbad gebracht, zur Abkühlung in einem Glas- oder Quarzrohr in flüssige Luft getaut.

Da die quantitative Auswertung der Spektralaufnahmen (Abb. 1) nicht möglich war (ein Registrierphotometer stand dem Institut nicht zur Verfügung und die heterochromatische Spektralphotometrie wäre bei den langen Belichtungszeiten für die Phosphoreszenzspektren auf jeden Fall sehr umständlich gewesen), haben wir einen Teil der Spektren nach den photographischen Aufnahmen und der visuellen Beobachtung umgezeichnet (Abb. 2). Wenn es dabei auch unmöglich ist, die genaue Lage der Feinstrukturbanden festzulegen oder die Intensitätsverhältnisse quantitativ auszuwerten, so genügt diese Methode doch, um die Lage der Hauptfluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden zu bestimmen.

Die der Abb. 2 angeschlossene Tabelle gibt die visuell beobachtete Fluoreszenz- und Phosphoreszenzfarbe bei verschiedenen Temperaturen an.

Wie man aus diesen Zusammenstellungen ersieht, können zwei Fälle unterschieden werden:



Äsculin
 Flz. 20° UG 2
 Flz. 300°
 Phz. 20°
 Phz. -180°

Uranin
 Flz. 20° UG 2
 Flz. 310°
 Phz. 20°
 Phz. -180°

Anthronylsäure
 Flz. 20°
 Flz. 310°
 Phz. 20°

Phenanthren
 Flz. 20°
 Flz. 215°
 Phz. 20°

Anthrazen
 Flz. 20° UG 2
 Flz. 20°
 Flz. 220°
 Phz. 20°
 Phz. -180°

Rhodamin
 Flz. 20°
 Flz. 400°
 Phz. 20°
 Phz. -180°

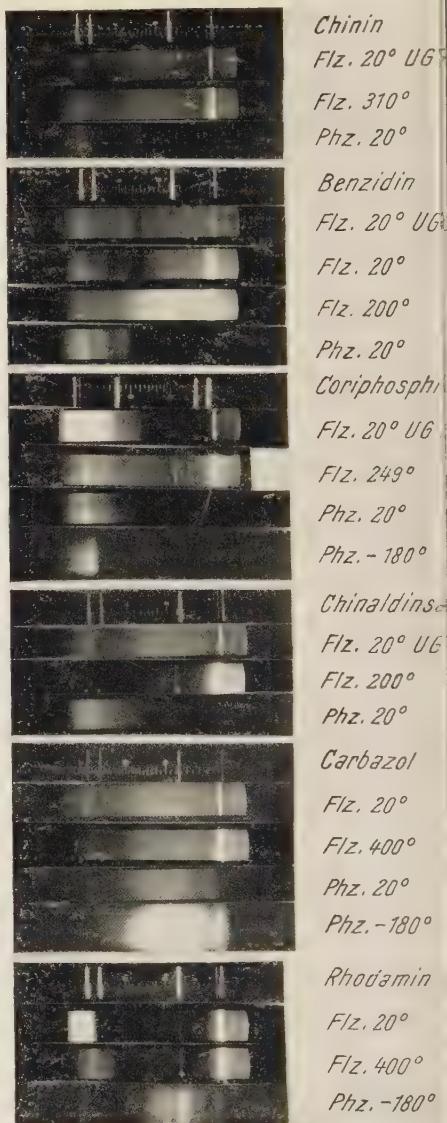


Abb. 1. Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Zementphosphore bei verschiedenen Temperaturen (°C)

a) Das Fluoreszenzspektrum ähnelt dem Phosphoreszenzspektrum oder ist ihm völlig gleich (Anthronylsäure, Carbazol, Anthrazen, Coriphosphin, Uranin).

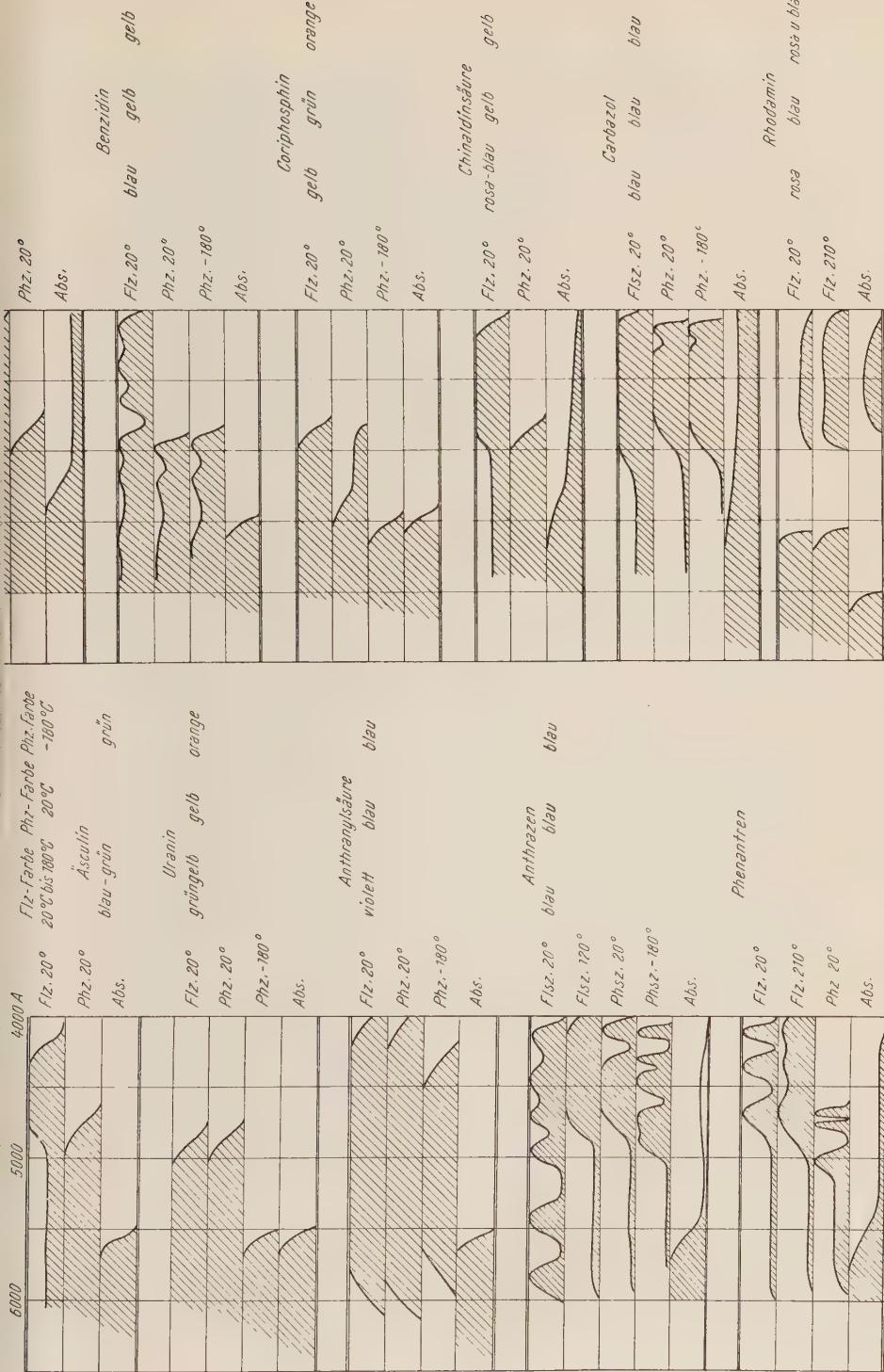


Abb. 2. Umzeichnung einiger photographisch aufgenommener Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Absorptions-Spektren

b) Im Phosphoreszenzspektrum erscheint nur der langwellige Teil des Fluoreszenzspektrums (Chinin, Benzidin, Chinaldinsäure, Äsculin, Phenanthen).

Erklärt man dieses Verhalten durch das von JABLONSKI [4] angegebene Termschema (Abb. 3), so entspricht der erste Fall einer temperaturunabhängigen Phosphoreszenz, der zweite dagegen einer, nach PRINGSHEIM [5] so genannten, langsamen Fluoreszenz, die wesentlich weniger temperaturabhängig ist.

Abb. 3. Termschema eines nachleuchtenden Systems nach JABLONSKI [4]. (A , A^* , A^{**} Zustände des normalen und angeregten Systems). Die Elektronenübergänge sind durch Pfeile angegeben und es entspricht:

- 0 Anregung
- 1 Fluoreszenz
- 2 Langsame Fluoreszenz
- 3 Phosphoreszenz

Beide Möglichkeiten können aber auch zugleich auftreten, so daß dann bei Veränderung der Temperatur auch die Farbe des Nachleuchtens sich verändert (Abkühlung bei Uranin, Coriphosphin und Rhodamin). Besonders gut sind z. B. auch diese beiden Formen des Nachleuchtens beim Rhodamin zu unterscheiden, da zwei Banden völlig getrennter spektraler Lage auftreten, deren Nachleuchtdauer ganz verschieden ist. Bei Zimmertemperatur erscheint nur die blaue Phosphoreszenzbande stark, die rote ist dagegen sehr schwach. Bei der Temperatur der flüssigen Luft sind Intensität und Dauer der beiden Banden fast gleich.

b) Veränderung des Fluoreszenzspektrums mit der Temperatur

Grundsätzlich können bei Erwärmung des Präparates zwei Arten von Veränderungen des Fluoreszenzspektrums beobachtet werden:

Die erste ist eine kontinuierliche Veränderung mit steigender Temperatur, wobei der Zersetzungspunkt des Aktivators nicht überschritten werden darf. Man beobachtet dabei im allgemeinen eine Verschiebung der Bandenmaxima (z. B. bei Anthrazen, Phenanthen, Benzidin), doch ändert sich bei manchen Präparaten das Spektrum auch nur sehr wenig (Uranin, Anthranylsäure, Chinin, Carbazol).

Wenn der Zersetzungspunkt des Aktivators bereits in der Nähe der Herstellungstemperatur liegt, kann man auf eine schon bei der Herstellung eingetretene Zersetzung schließen (Chinaldinsäure).

Kühlt man die Präparate ab, so ändert sich die Fluoreszenzfarbe nur wenig und die ursprünglichen Spektren erscheinen nach Erwärmung auf Zimmertemperatur wieder.

Die zweite Veränderung wird durch die Zersetzung des in die Grundsubstanz eingelagerten organischen Aktivatormoleküls verursacht. Sie ist durch eine irreversible Veränderung des Spektrums gekennzeichnet und tritt bei einer Temperatur auf, die der des Zersetzungspunktes des Aktivators ungefähr entspricht. Auch die Veränderung des Grundmaterials durch Wasserabgabe kann hiezu gerechnet werden. Nach

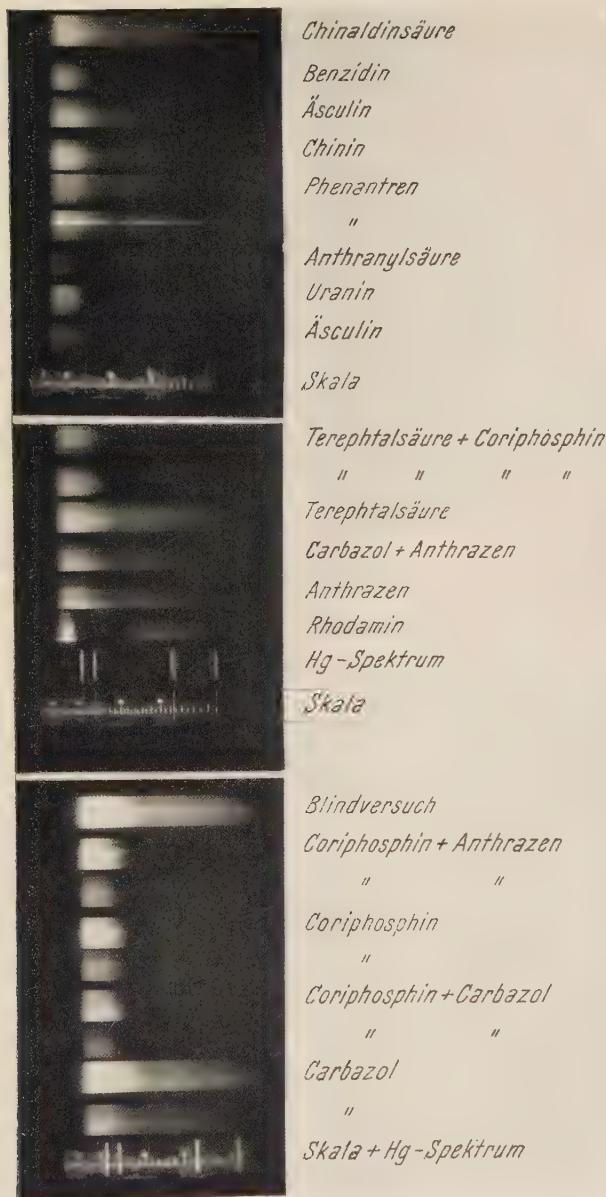


Abb. 4. Absorptionsspektren der Zementphosphore

Rückkühlung auf Zimmertemperatur erscheint in diesen Fällen das ursprüngliche Fluoreszenzspektrum nicht mehr.

Irreversible Veränderungen wurden auch bei längerer Einwirkung der erregenden Strahlung bei Benzidin und Anthranylsäure beobachtet, wobei das Präparat sich schwärzt und seine Leuchtkraft verliert.

c) *Absorptionsspektren*

Wie man aus der Abb. 4 ersieht, absorbieren die Zementphosphore im sichtbaren Gebiet meist bis 5000 Å oder 5500 Å stark, um dann weiter im Rot für das einfallende Licht durchlässig zu werden. Die Spektren wurden dem Spektrographen so aufgenommen, daß das mit dem konzentrierten Licht (Glasoptik) einer Kohlenbogenlampe bestrahlte Präparat sich dicht vor dem Spalt des Spektrographen befand. Der Blindversuch: ein ohne Aktivator hergestelltes Präparat zeigt im sichtbaren Bereich praktisch keine Absorption.

Als einziges der untersuchten Präparate zeigte der Rhodamin-phosphor im sichtbaren Spektralbereich eine Absorptionsbande, die von 4800 Å bis nach etwa 6000 Å geht. Nach PRINGSHEIM [5], S. 423, ist diese Absorptionsbande auch in alkoholischer Lösung vorhanden, ebenso wie die starke, von 5500 Å bis 7000 Å gehende, rote Fluoreszenzbande.

III. Abklinggesetze

a) *Form des Abklingens*

Da bei organischen Leuchttstoffen der Anregungs- und Abklingprozeß in einem Molekül verläuft und daher die angeregten Leuchtelektronen an ein Zentrum gebunden bleiben, kann auch bei den hier untersuchten Phosphoren ein exponentielles Abklingen der Phosphoreszenzhelligkeit mit der Zeit vorausgesehen werden.

Einige Messungen mit Photozelle und Registriergalvanometer (Abb. 5, 6, 7), die entweder bei Zimmertemperatur oder, wenn bei dieser Temperatur die Intensität des Phosphoreszenzlichtes nicht ausreichte, bei der Temperatur der flüssigen Luft ausgeführt wurden, zeigten tatsächlich meist ein exponentielles Abklingen immer dann, wenn schon aus der Lage der Phosphoreszenzbanden und der Veränderung der Phosphoreszenzfarbe mit der Temperatur auf das Überwiegen einer der beiden theoretisch möglichen Nachleuchtvorgänge geschlossen werden kann (Phz. oder langsame Flz.).

In einigen Fällen (z. B. Anthrazene, Anthranylsäure) ist das Abklingen nur bei einer Temperatur exponentiell um bei einer anderen von diesem Gesetz abzuweichen. Aus diesem Verhalten folgert man, daß dann Phosphoreszenz und langsame Fluoreszenz — oder allgemeiner zwei verschiedene Nachleuchtvorgänge — zugleich vorhanden sind und daß die Abklingfunktion, ohne Bandentrennung aufgenommen, eine Überlagerung der beiden Vorgänge darstellt (s. a. [5]). LEWIS et al. [6] haben z. B. das Abklingen von Fluoreszin in Borsäure beobachtet und ein exponentielles Abklingen für die rote sowohl als auch für die blaue Bande bei verschiedenen Temperaturen gefunden. Das hier unter-

suchte, ähnliche Uranin zeigt dieselben Banden (Abb. 1), aber, ohne Trennung, ein nicht exponentielles Abklingen.

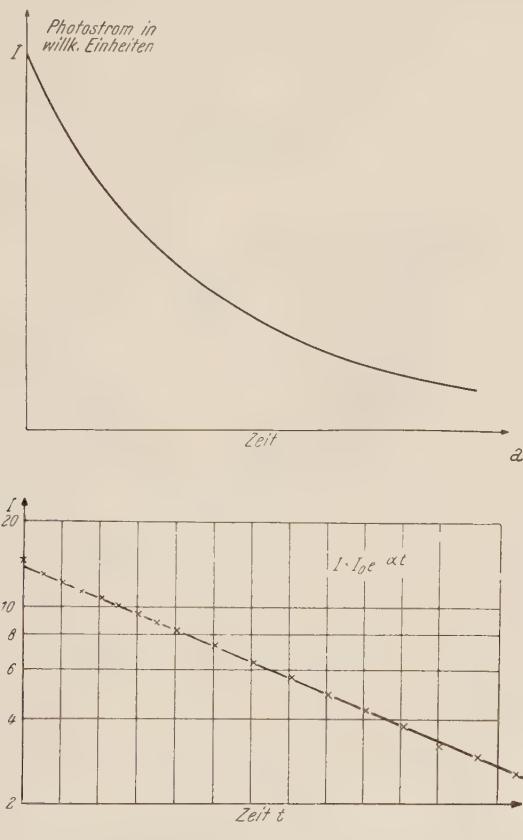


Abb. 5. Phosphoreszenzintensität des Carbazol-Phosphors als Funktion der Zeit
 a) Kurve aufgenommen mit dem Registriergalvanometer
 b) Umgezeichnete Kurve. Im semilogarithmischen Maßstab

Diese Versuche wären mit besseren Hilfsmitteln (Interferenzfiltern) zu wiederholen. Hingewiesen sei auch darauf, daß die Abklingfunktion auch durch geringe Verunreinigungen gestört werden kann (FÖRSTER [7]).

b) Nachleuchtdauer als Funktion der Temperatur

Die visuelle Bestimmung der Nachleuchtdauer als Funktion der Temperatur zwischen 20°C und 150°C ergab die Kurven der Abb. 8, 9. Während der Erregung der Phosphore blieben die Augen geschlossen und wurden erst bei Abblendung geöffnet. Als Nachleuchtdauer wurde jene Zeit festgelegt, die bis zum Verschwinden des sichtbaren Leuchteindruckes verfloss. Die Kurven sind nicht für die mit zunehmender Be-

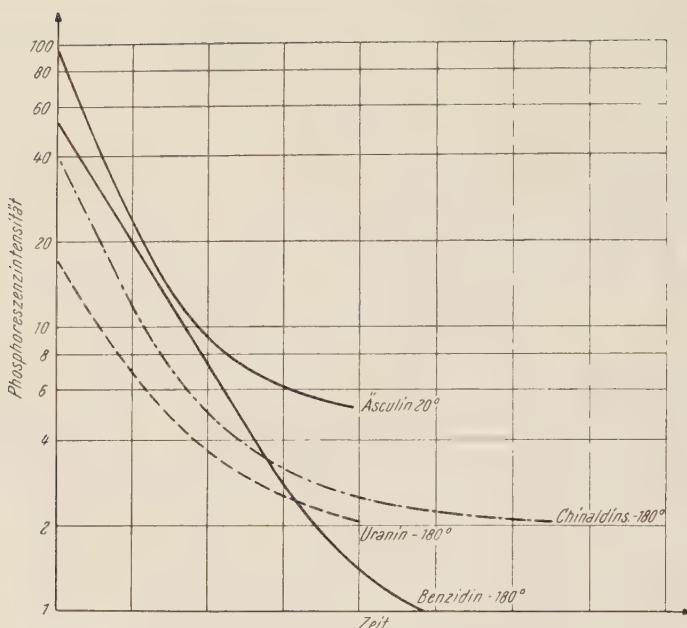


Abb. 6. Phosphoreszenzintensität als Funktion der Zeit

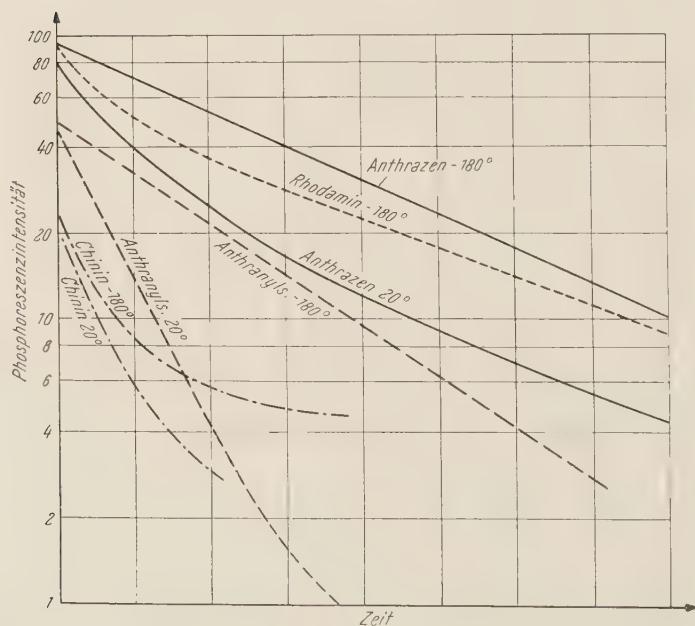


Abb. 7. Phosphoreszenzintensität als Funktion der Zeit

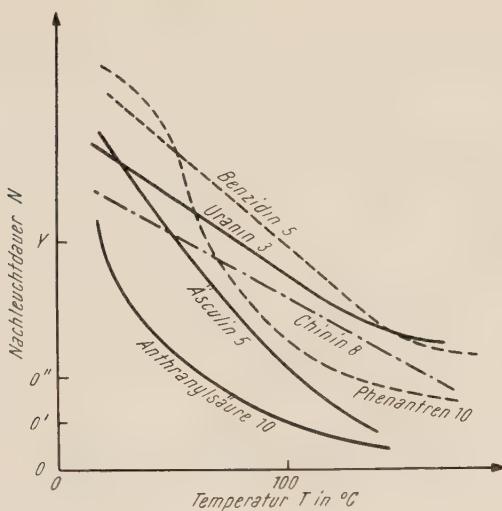


Abb. 8. Nachleuchtdauer N als Funktion der Temperatur T . (Die Zahlen neben den Namen der Präparate geben die Nachleuchtdauern in Sekunden an, die der Strecke $O-Y$, bei Chinin $O'-Y$ und bei Uranin $O''-Y$ entsprechen)

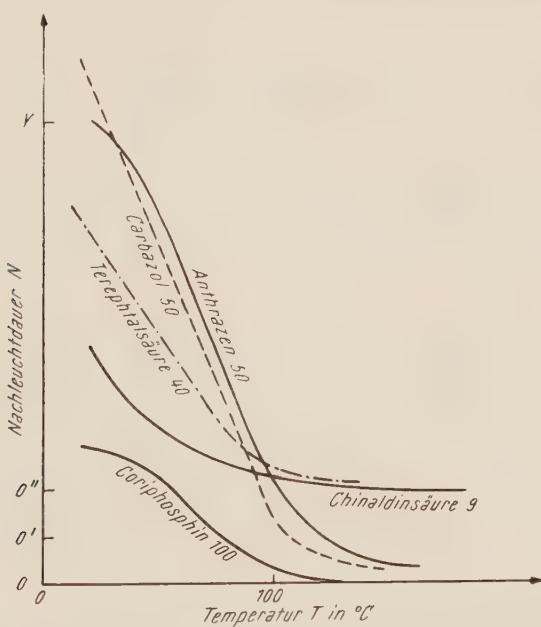


Abb. 9. Nachleuchtdauer N als Funktion der Temperatur T . Die Zahlen neben den Namen der Präparate geben die Nachleuchtdauern in Sekunden an, die der Strecke $O-Y$, bei Terephthalsäure der Strecke $O''-Y$ und bei Chinaldinsäure der Strecke $O'-Y$ entsprechen

obachtungsdauer zunehmende Augenempfindlichkeit korrigiert¹, doch wurde darauf geachtet, daß für jede Beobachtung das Auge gleich adaptiert war. Jeder Meßpunkt wurde durch mindestens zehn Messungen festgelegt und dabei eine Reproduzierbarkeit der Werte von etwa $\pm 10\%$ erhalten.

Wie man sieht, nimmt die Nachleuchtdauer regelmäßig mit der Temperatur ab; wobei im allgemeinen über 100°C die Abhängigkeit von der Temperatur geringer wird. Zur Erklärung dieses Verhaltens gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Langsame Fluoreszenz und Phosphoreszenz haben verschiedene Temperaturrempfindlichkeit. Dann liegt ein Knickpunkt an der Stelle, an der die Sichtbarkeit des einen Vorganges die des anderen zu überdecken beginnt. Ein Beispiel dafür ist das Uranin, das bei 100°C langsame Fluoreszenz und Phosphoreszenz zugleich, bei 150°C aber nur mehr Phosphoreszenz allein aufweist (s. a. [1]).

2. Es liegt nur ein einziger Vorgang vor; die Anlagerungsstellen liegen aber verschieden tief. Dies könnte z. B. beim Carbazol der Fall sein, bei dem man bei Zimmertemperatur nach dem ersten Abklingen noch eine Stunde dauernde, ganz schwache Phosphoreszenz beobachten kann.

Zu beachten wäre auch die Möglichkeit der Veränderung des Umgebungseinflusses des wasserhältigen Grundmaterials.

Die Abnahme der Nachleuchtdauer mit der Temperatur ergibt sich nach den Formeln:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha t}$$

I = Intensität

I_0 = Anfangsintensität

$$\alpha = s \cdot e^{-\varepsilon/k t}$$

t = Zeit

ε = Aktivierungsenergie

und man ersieht, daß bei bekannter Nachleuchtdauer noch zwei Unbekannte α und I_0 übrig bleiben. Zur Klärung der Verhältnisse wären daher noch objektive Aufnahmen der Abklingfunktion mit Filtertrennung und Spektralaufnahmen der Phosphoreszenz auch bei höheren Temperaturen nötig.

c) Nachleuchtdauer als Funktion der Erregungszeit

Da bei den hier untersuchten Präparaten die Fluoreszenzintensität weit höher als die der Phosphoreszenz ist, stößt die Messung der Abklingfunktion auf Schwierigkeiten, besonders auch, da sich Fluoreszenzspektrum und Phosphoreszenzspektrum überdecken.

Um zumindest die zur Vollerregung des Präparates nötige Dauer der Erregung festzulegen, haben wir die Dauer des Nachleuchtens als Funktion der Erregungsdauer E visuell bestimmt. Die so erhaltenen und

¹ Die Zunahme der Augenempfindlichkeit während der ersten 60 Sekunden, die hier ausschließlich in Frage kommen, kann nach CHAMBERLAIN als linear angenommen werden [8]. Doch kann diese Annahme nur als Anhaltspunkt genommen werden, da je nach der Farbe des beobachteten Lichtes und den physiologischen Eigenschaften des Beobachters Variationen auftreten.

in den Abb. 10, 11 wiedergegebenen Kurven sind nicht für die zunehmende Augenempfindlichkeit korrigiert. Der Zusammenhang

$$N = \text{prop. log Erregungsdauer } E$$

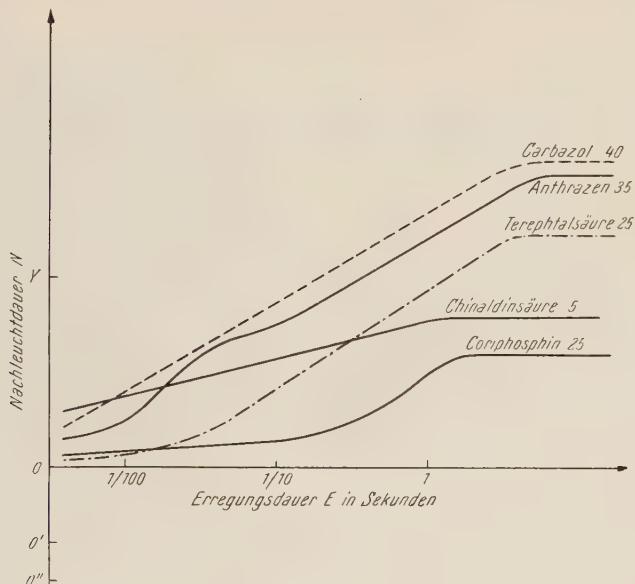


Abb. 10. Nachleuchtdauer als Funktion der Erregungsdauer E . Die Zahlen neben den Namen der Präparate geben die Nachleuchtdauern in Sekunden an, die der Strecke $O-Y$, bei Anthrazen der Strecke $O'-Y$ und bei Carbazol der Strecke $O''-Y$ entsprechen

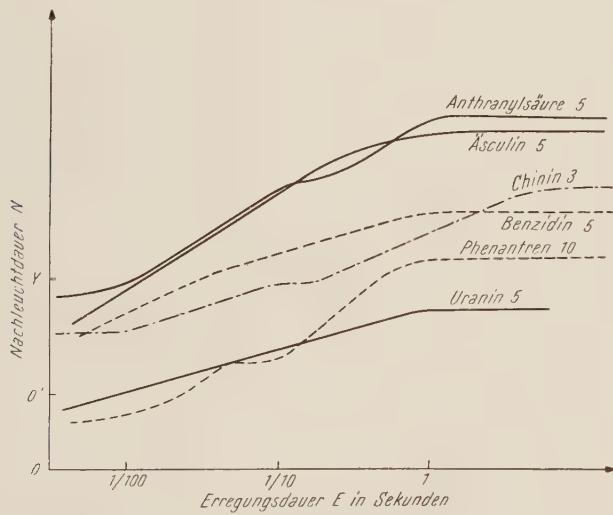


Abb. 11. Nachleuchtdauer N als Funktion der Erregungsdauer E . Die Zahlen neben den Namen der Präparate geben die Nachleuchtdauern in Sekunden an, die der Strecke $O-Y$, bei Chinin der Strecke $O'-Y$ entsprechen

scheint nach diesen Kurven wahrscheinlich, bedarf aber für quantitative Schlußfolgerungen einer weiteren Überprüfung.

Immerhin sieht man, daß die Zementphosphore relativ lang bis zum Erreichen der Vollerregung bestrahlt werden müssen; bei unseren Anregungsbedingungen liegt diese Zeit je nach Präparat zwischen etwa 1 und 6 Sekunden.

Dieses Verhalten ist nach der Abb. 12 erklärbar. Kurve 1 stellt das Ansteigen der Erregung mit der Zeit und Kurve 2 das Abklingen nach der willkürlich herausgegriffenen Erregungszeit E dar. Knickpunkte in den Kurven (Abb. 10 und 11) entsprechen entweder verschiedenen tiefen Termen oder Phosphoresenzvorgängen verschiedener Lebensdauer. Eine quantitative Verifikation müßte von den Formeln für das An- und Abklingen ausgehen:

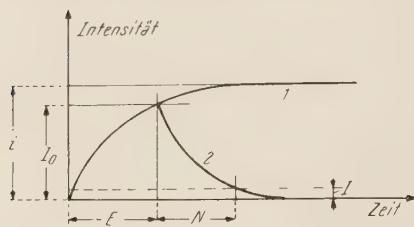


Abb. 12. Erklärung der Zunahme der Nachleuchtdauer mit zunehmender Erregungszeit bis zum Eintreten der Vollerregung

E = Erregungszeit
 N = Nachleuchtdauer
 I = Schwellenintensität des Detektors
 I_0 = Intensität der Phosphoreszenz am Ende der Erregung
 i = Intensität der Phosphoreszenz nach voller Erregung

$$\text{Anklingen: } I_0 = i(1 - e^{-\beta t}).$$

$$\text{Abklingen: } I = I_0 \cdot e^{-\alpha t}.$$

Wenn α nicht klein gegen β ist, muß die während der Anregung erfolgende Emission berücksichtigt werden.

IV. Misch- und Gemengphosphore

Die Frage der Energiewanderung und der gegenseitigen Beeinflußbarkeit der lumineszierenden Moleküle, wie sie z. B. bei den Szintillationszählern eine praktische Anwendung gefunden haben (s. z. B. [9]), ließ die Untersuchung von Misch- und Gemengphosphoren interessant erscheinen.

Man versteht dabei unter einem Mischphosphor ein Präparat, das durch die Einlagerung von mindestens zwei Aktivatoren in eine Grundsubstanz hergestellt wird. Ein Gemengphosphor entsteht dagegen durch einfaches mechanisches Vermengen zweier Rein-, bzw. Mischphosphore.

Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln konnte zuerst untersucht werden, ob das Spektrum eines Mischphosphors eine einfache Überlagerung der Spektren der entsprechenden Reinphosphore ist und, wenn ja, ob dann die Trennung der Spektren beim Abklingen oder bei der oberen Leuchtgrenze möglich ist.

Die Abb. 13 bis 16 zeigen einige Spektren, Abklingkurven, sowie Kurven über die Nachleuchtdauer als Funktion der Erregungszeit, die Tabelle 1. faßt die Resultate zusammen.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß die jeweilige Eigenschaft durch den Aktivator bestimmt wird, der z. B. das längere Nachleuchten oder das weiter ausgedehnte Absorptionsspektrum besitzt.

Eine Trennung der Banden oder der Abklingfunktion ist durch Veränderung der Temperatur oder z. B. beim Phosphoreszenzspektrum, durch Beobachtung desselben nach verschiedener Dauer des Abklingens möglich.

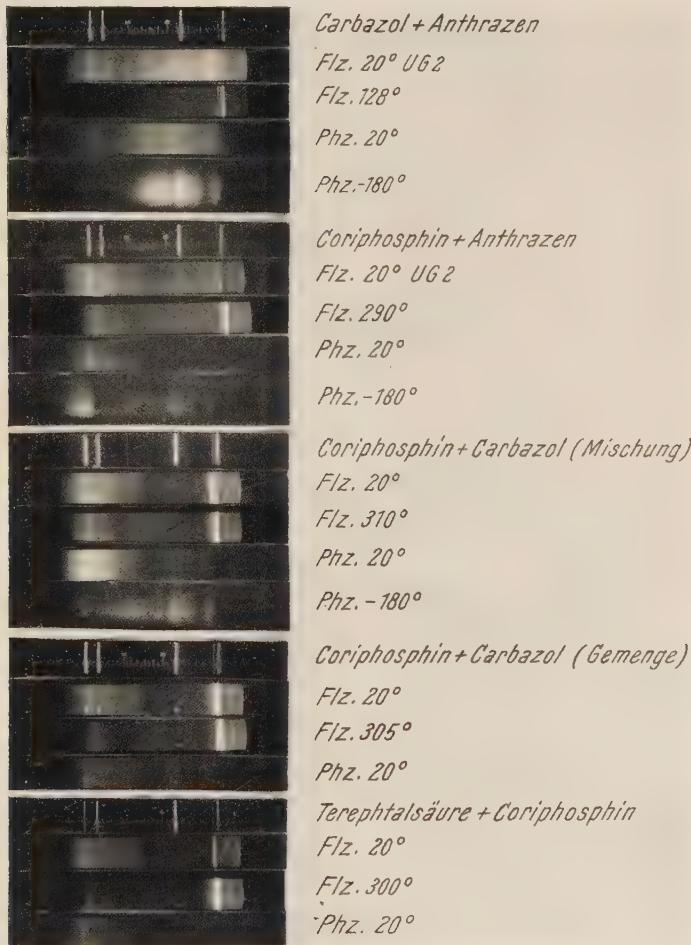


Abb. 13. Spektren der Misch- und Gemengphosphore

Es ist daher wahrscheinlich, daß die gegenseitige Beeinflussung der eingelagerten organischen Moleküle nur gering ist, wobei allerdings die Möglichkeit besteht, daß das von dem einen ausgesandte Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlicht vom andern absorbiert wird und zu seiner eigenen spezifischen Emission umgewandelt wird.

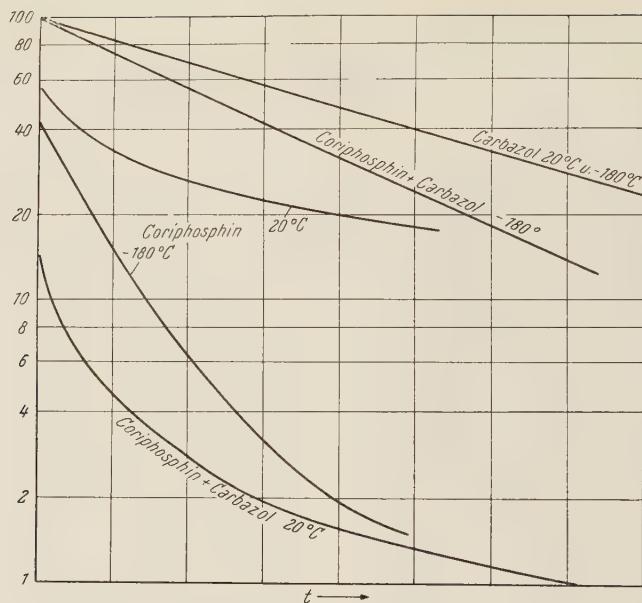
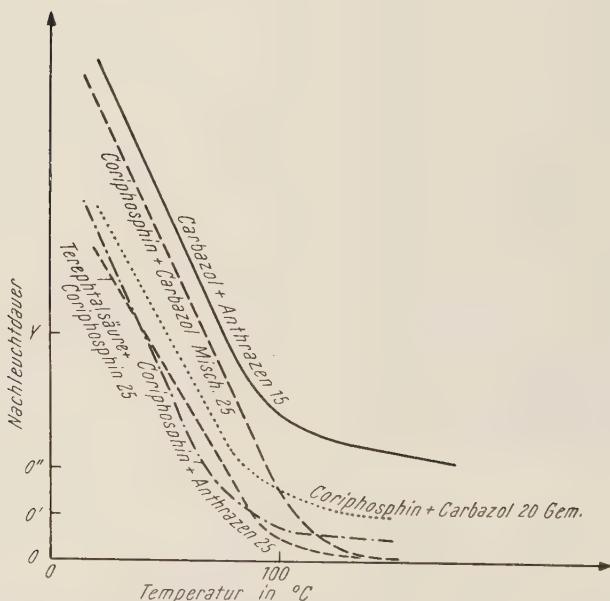


Abb. 14. Phosphorescenzintensität als Funktion der Zeit

Abb. 15. Nachleuchtdauer N als Funktion der Temperatur T . Die Zahlen neben den Namen der Präparate geben die Nachleuchtdauern in Sekunden an, die der Strecke $O - Y$, bei Coriphosphin + Carbazol der Strecke $O' - Y$ und bei Carbazol + Anthracen der Strecke $O'' - Y$ entsprechen

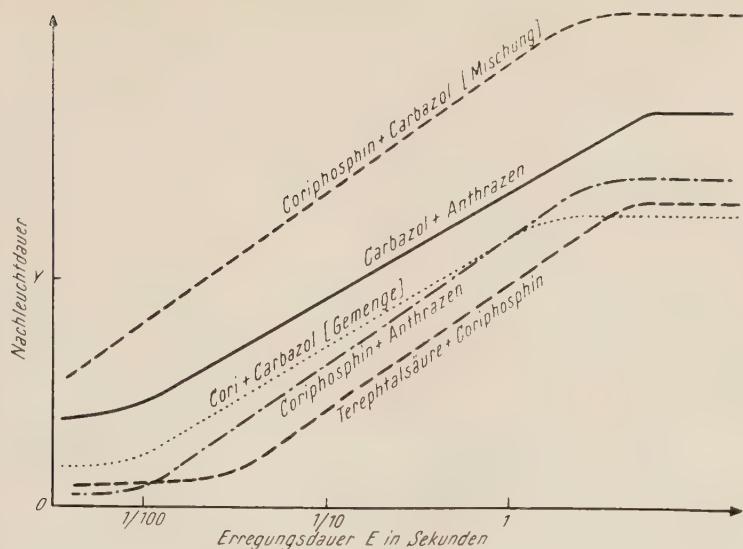


Abb. 16. Nachleuchtdauer N als Funktion der Erregungsdauer E . Die Strecke $O - Y$ entspricht 25 Sekunden für alle Präparate

Tabelle 1. Zusammenstellung der Eigenschaften der untersuchten Misch- und Gemengphosphore

Präparat	Fluoreszenz	Phosphoreszenz	$N = f(T)$	$N = f(E)$
Carbazol + Anthrazen	Anthrazen vorherrschend	Wie Anthrazen	Carbazol und Anthrazen haben fast gleiche Kurven	Wie Carbazol
Coriphosphin + Anthrazen Misch.	20°: Cori. u. Anthrazen etwa gleich stark — 200° C: Cori. schwach, Anthrazen stark	Anfangs Cori., später Anthrazen	Wie Anthrazen	Wie Anthrazen
Coriphosphin + Terephthalsäure Misch.	20°: Wie Cori.	Wie Cori.	Wie Tere.	Wie Tere.
Coriphosphin + Carbazol Misch.	20°: Wie Cori. 400° C: Carbazol vorherrschend	Anfangs wie Cori., nach 4 sec Cori. und Carbazol gleich stark	wie Carba., anfangs etwas v. Cori. beeinflußt	Wie Carbazol
Coriphosphin + Carbazol Gemenge	20°: Wie Cori. Carbazol schwach 200° C: Carbazol vorherrschend	Kürzer als Mischphosphor	Wie Carbazol	Wie Carbazol aber kürzer

V. Deutung der Versuchsergebnisse.

Es kann zusammenfassend gesagt werden, daß die Zementphosphore sich in das Bild eingliedern, das sich nach den Untersuchungen über den phosphoreszierenden Zustand der organischen Leuchtstoffe herausgebildet hat. Offen ist dabei aber noch immer die quantitative Beantwortung der Frage nach der Theorie dieser Erscheinungen, die bei der Einlagerung der organischen Moleküle in die verschiedensten Grundsubstanzen — z. B. Borsäure, Alkohol bei -180°C oder Zement — in ähnlicher Weise auftreten.

Überblickt man die Möglichkeiten, die zur Erklärung des Nachleuchtens herangezogen wurden, wobei der metastabile Zustand bedingt sein soll

- a) durch ein Interkombinationsverbot zwischen phosphoreszierendem Triplet-Zustand und normalem Singulett-Grundzustand,
- b) durch einen Elektronengrundzustand, der durch eine abweichende Kernfiguration des Moleküls entsteht [10],
- c) durch einen durch eine Auswahlregel verbotenen Übergang vom angeregten, metastabilen Zustand zum Grundzustand [4],
- d) durch eine Assoziation von zwei oder mehreren Leuchtmolekülen [11],
- e) durch den Zerfall der eingelagerten Moleküle mit einer folgenden Phosphoreszenz der Radikale allein,

so sieht man, daß es noch weiterer Arbeit bedarf, um zu einer endgültigen Deutung zu kommen. Vergleichende Untersuchungen verschiedener Organophosphore, die mit gleichem Aktivator hergestellt sind, wären erwünscht.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn M. TRAVNICEK (gest. 1954) unternommen. Er hat mich durch Rat und Tat unterstützt und mir bei der Herstellung der Präparate geholfen. Professor Dr. Hans BENNDORF (gest. 1953), der damalige Leiter des Physikalischen Instituts der Universität Graz stellte die Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung und brachte der Arbeit reges Interesse entgegen.

Literatur

1. TRAVNICEK, Ann. d. Phys. **30**, 224 (1937).
2. TIEDE, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **53**, 2214 (1920).
3. BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie.
4. JABLONSKI, Zeitschrift für Physik **94**, 38 (1935).
5. PRINGSHEIM, Fluorescence and Phosphorescence Interscience Publishers, NY, 1949, 453-457.
6. LEWIS, LIPKIN, MAGEL, J. Am. Chem. Soc. **63**, 3005 (1941).
7. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Rupprecht, 1951, 261-281.
8. CHAMBERLAIN, Radiology, April 1942, 483-413.
9. CURRAN, Luminescence and the Scintillation Counter Butterworths Scientific Publ. London 1953.
10. FRANK und LIVINGSTON, J. Chem. Phys. **9**, 184 (1941).
11. KAUTSKY und MERKEL, Naturwissenschaften **27**, 195 (1939).
12. SCHÜLER, WOELDICKE, REINEBECK, Zs. f. Naturforschung **4a**, 124 (1949).

Buchbesprechungen

Einführung in die Theorie der Differentialgleichungen im reellen Gebiet. Von L. BIEBERBACH. (Grundlehren der mathematischen Wissenschaften: Band 83.) Mit 9 Textabb., VIII, 281 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. DM 29.80, geb. DM 32.80.

Die Darstellung beginnt mit den grundlegenden Existenz- und Eindeutigkeits-sätzen der gewöhnlichen Differentialgleichungen, denen die elementaren Integrationsmethoden folgen. Der dritte Abschnitt gilt den stationären Differentialgleichungen (bei denen die unabhängige Variable nicht explizit vorkommt) und den nahezu stationären Gleichungen. Sodann werden Randwertprobleme behandelt, speziell das DUFFINGSche Schwingungsproblem und die STURM-LIOUVILLE-schen Sätze. Ein letzter Abschnitt ist den partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung gewidmet, der naturgemäß nur einiges im Zusammenhang mit den Existenzsätzen der gewöhnlichen Differentialgleichungen bringen kann.

H. HORNICH, Graz

Die technischen Anwendungen der Radioaktivität. Von E. BRODA und TH. SCHÖNFELD. Mit 24 Textabb., 313 S. Berlin: VEB-Verlag Technik. 1956. Geb. DM 19.—, S 106.50.

Zwar fehlt es heute nicht mehr an Literatur über Radioaktivität und die damit zusammenhängenden Probleme und Anwendungsmöglichkeiten, doch stellt das vorliegende Buch eine wertvolle Bereicherung dar, da es einerseits eine handliche Zusammenfassung der Anwendungen der Radioaktivität in der Technik bietet und zudem so abgefaßt ist, daß es nicht nur für den eigentlichen Fachwissenschaftler wertvoll ist. Es wendet sich im Gegenteil in erster Linie an einen Personenkreis, der bis dahin mit der Kernphysik keinen unmittelbaren Kontakt hatte, vor allem auch an Nichtakademiker. Die Verfasser verlangen im Vorwort lediglich Mittelschulbildung, womit also Grundkenntnisse in Physik und Chemie vorausgesetzt sind. Die Kenntnis der höheren Mathematik ist nicht erforderlich.

Das Buch bringt zunächst die Grundtatsachen des Atombaues und der Radioaktivität, ihre Messung und die chemischen Arbeitsmethoden mit radioaktiven Stoffen. Den Hauptteil bildet sodann die Anwendung auf die Probleme der Technik, wobei der neueste Stand berücksichtigt wurde. Es würde zuweit führen, die zahlreichen Gebiete, auf denen radioaktive Substanzen heute bereits verwendet werden, hier aufzuzählen. Das Schlußkapitel ist den gesundheitlichen Gefahren beim Umgang mit radioaktiven Präparaten gewidmet. Es ist geeignet, die richtige Vorstellung vom Ausmaß dieser Gefahren zu vermitteln und damit sowohl leichtsinnige als auch übervorsichtige und daher unrationelle Arbeitsweise vermeiden zu helfen. Eine Tabelle der in der Praxis wichtigen Radioalelemente mit ihren kennzeichnenden Eigenschaften sowie die sehr zahlreichen Literaturhinweise dürfen zum Erfolg des Buches wesentlich beitragen.

L. HANKE, Graz

Chemiker-Kalender. Herausgegeben von U. v. VOGEL. Unter Mitwirkung von W. BUBAM und H. NAHME. Mit 6 Textabb., VII, 560 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. Geb. DM 19.60.

Der Chemiker-Kalender ist so wenig ein Kalender, wie das bekannte Werk von D'ANS-LAX ein Taschenbuch ist. Er ist vielmehr ein wirklich handliches Taschenbuch ($12 \times 18 \times 2,5$) und kann etwa als Gegenstück zu dem Physikalischen Taschenbuch von EBERT aufgefaßt werden. In den Tabellen wurde dem Titel entsprechend vor allem die Chemie berücksichtigt, aber auch der Physiker findet viele ihn interessierende Daten, sogar eine Zusammenstellung der Elementarteilchen nach dem Stande 1955.

Der Stoff gliedert sich wie folgt in sieben Abschnitte: Maßeinheiten (20 S.), Mathematik (15 S.), Physikalische Eigenschaften der Elemente und Verbindungen (347 S.), Dichtetabellen (64 S.), Löslichkeitstabellen (43 S.), Thermodynamische Tabellen (52 S.) und Dampfdrucke (12 S.). Das besondere Interesse des Physikers dürften vor allem die Strukturangaben und Gitterkonstanten in der Tabelle der anorganischen Verbindungen finden, wie auch die Thermodynamischen Tabellen mit Normalentropien und Bildungsenthalpien. Die Einleitung zu letzteren scheint dem Referenten allerdings verbesserungsfähig zu sein. Es trifft dies natürlich auch auf den D'Ans-Lax zu, aus welchem Werk dieser Abschnitt mit Verbesserungen übernommen wurde. Man könnte bei einer Neuauflage vieles prägnanter fassen. Die

$$\text{Gleichung } \Delta I_B = \sum_E \int_0^T C_p \, dT - \sum_A \int_0^T C_p \, dT \text{ auf S. 492 könnte zur falschen}$$

Vermutung verleiten, daß die Bildungswärmen kondensierter Phasen am absoluten Nullpunkt mit den Integralen der rechten Seite verschwinden. Die Bezeichnungen ΔH für die Reaktionsenthalpie statt ΔI und ΔG für die Reaktionsarbeit statt A scheinen sich international immer mehr einzubürgern. In der Gleichung $A = \Delta I_B - T \Delta S$ sollte ΔI statt ΔI_B stehen, da A und ΔS eine beliebige Reaktionsarbeit, bzw. -entropie bedeuten. Die explizite Ableitung von $\partial A / \partial T = -\Delta S$ widerspricht etwas dem Charakter eines Taschenbuches und könnte durch Angaben wie etwa den Zusammenhang der Reaktionsarbeit mit der Gleichgewichtskonstanten und der Berechnung der Reaktionsenthalpie aus den Bildungsenthalpien

$$\Delta I = \sum_E \Delta I_B - \sum_A \Delta I_B \text{ ersetzt werden, um in wenigen Zeilen ohne Ableitungen}$$

daran zu erinnern, was mit den Daten des Kapitels VI ausgerechnet werden kann.

Von diesen Punkten abgesehen, ist das Werk zweifellos als gelungen zu bezeichnen. Ein angenehmer klarer Druck, die sehr übersichtliche Anordnung der Tabellen sowie eine friedensmäßige Ausstattung werden dem neuen Chemiker-Kalender seinen Platz auch in der Handbibliothek des Physikers sichern.

L. BREITENHUBER, Graz

Documentare Tehnică. Vol. 8, Nr. 2. Herausgegeben vom Inst. de Documentare Tehnică, Bukaresti. 1956.

Eine Zeitschrift in rumänischer Sprache, die kurze Besprechungen wichtiger technischer Publikationen beinhaltet. Der Band Februar 1956 hat 163 Seiten und enthält 753 Besprechungen. Der Kernphysik und deren Anwendungen sind neun und der allgemeinen Physik drei Besprechungen gewidmet. Die Besprechungen sind mit der Ziffer des internationalen DK-Systems versehen.

H. ZINGL, Graz

Einführung in die theoretische Physik. Band IV: Thermodynamik. Von W. DÖRING. (Sammlung Göschen: Band 374.) Mit 9 Textabb., 107 S. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1956. DM 2.40.

Auch dieser neue Band der Göschenserie weist die bekannten Vorzüge wie übersichtliche und einfache Darstellung auf. Trotzdem enthält der Band sämtliche Begriffe und Formeln, die zum Verständnis der Thermodynamik, soweit dies bei einer Einführung erwünscht ist, notwendig sind.

In zwei Tabellen finden wir die thermodynamischen Größen und ihre Abhängigkeit von Energie und Enthalpie sowie die Abhängigkeit der thermodynamischen Funktionen untereinander. Dieses Beispiel möge bereits zeigen, daß es dem Verfasser ausgezeichnet gegückt ist, in diesem kleinen und handlichen Büchlein einen großen Stoff zu behandeln.

Der Band kann allen Studenten der Physik, Chemie und Technik wärmstens empfohlen werden.

H. ZINGL, Graz

Vorlesungen über höhere Mathematik. Von A. DUSCHEK. I. Band: Integration und Differentiation der Funktionen einer Veränderlichen. Anwendungen. Numerische Methoden. Algebraische Gleichungen. Unendliche Reihen. Zweite, neu bearbeitete Auflage. Mit 169 Textabb., XII, 440 S. Wien: Springer-Verlag. 1956. S 270.—, DM 45.—, \$ 10.70, sfr. 46.10. Geb. S 288.—, DM 48.—, \$ 11.45, sfr. 49.10.

Schon nach kurzer Zeit ist eine Zweitaufage des ersten Bandes des bekannten Werkes über höhere Mathematik notwendig geworden. Der Verfasser hat das Buch einer gründlichen Revision unterzogen und einige Kapitel völlig neu geschrieben. Das seinerzeit von ihm ins Auge gefaßte Ziel des Werkes, eine sowohl für den Physiker als auch Techniker verständliche Darstellung zu erreichen, ist in jeder Weise als erreicht zu betrachten. Dabei leidet keineswegs die Exaktheit in der Formulierung und Beweisführung, die für den Mathematiker natürlich unerlässlich ist. Gelegentliche kleine Umstellungen des Stoffes sind festzustellen, dienen aber nur zur größeren Vereinheitlichung. Ansonsten gilt das schon früher bei der ersten Auflage Besprochene. Wir haben hier ein Einführungswerk, das den Studierenden der Mathematik, Naturwissenschaften und Ingenieurwissenschaften bestens zu empfehlen ist.

P. URBAN, Graz

Thermodynamik der Mischphasen. Mit einer Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik. Von R. HAASE. Mit 72 Textabb., VIII, 597 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. Geb. DM 69.—.

Das Erscheinen einer ausführlichen Monographie über Thermodynamik ist sehr zu begrüßen, da Darstellungen größeren Umfangs, wie jene von SCHOTTKY-ULICH-WAGNER und LEWIS-RANDALL längst vergriffen sind. Im Untertitel ist eine Einführung in die Grundlagen der Thermodynamik angekündigt, die zu geben schon wegen der Einführung der Bezeichnungen in größeren Werken zweckmäßig ist. Die Grenzen zwischen Thermodynamik schlechthin und einer Thermodynamik der Mischphasen sind überdies fließend, umso mehr als eine Darstellung im Stile der theoretischen Physik von vornherein eine möglichst große Allgemeinheit anstrebt und damit zu einer Thermodynamik der Mischphasen wird. Der Autor hat eine im besten Sinne moderne Thermodynamik geschrieben, die vor allem dem Physiker gefallen wird und die „statische“ Schönheit der klassischen Physik widerspiegelt, die in einer scheinbar problemlosen Abgeschlossenheit dem Anfänger wohl etwas unnahbar vorkommen mag. Es scheint das Schicksal aller Darstellungen der Thermodynamik dieser Art zu sein, daß sie von Physikern ver-

standen und gelobt, nicht aber gebraucht werden, von den Chemikern aber, die den meisten Nutzen daraus ziehen könnten, nicht immer voll verstanden und ausgenutzt werden. Es ist sehr schade, daß dieses Gebiet immer noch etwas zwischen den Fronten steht und es ist zu hoffen, daß auch die Praktiker unter den Chemikern immer mehr in den Genuß der „Intelligenzprämie“, um mit SCHOTTKY zu sprechen, kommen, als Belohnung für die Courage bei der praktischen Anwendung der Thermodynamik.

Das Buch gliedert sich in acht Kapitel: Die Hauptsätze der Thermodynamik (103 S.), Die Gleichgewichtsbedingungen (61 S.), Die Differentialgleichungen für koexistente Phasen (63 S.), Gase (39 S.), Kondensierte Phasen (Allgemeines) (25 S.), Nichteletrolytlösungen (41 S.), Elektrolytlösungen (45 S.), und Mischkristalle (24 S.). Die Oberflächenerscheinungen, anisotrope Körper und äußere Kraftfelder wurden nicht behandelt, wie überhaupt die Darstellung vor allem die allgemeinen Grundlagen behandelt. Dadurch hat das Werk einen ganz anderen Charakter bekommen als die mehr auf die Diskussion spezieller Systeme ausgerichteten Bücher von HILDEBRAND und der leider vergriffene „Lewis-Randall“. Wenn sich der extreme Praktiker aus ihm nicht das wird aneignen können, was er eine „working knowledge“ nennt und es als einführendes Lehrbuch weniger geeignet sein dürfte, so wird doch jeder, der begriffliche Sauberkeit und Gründlichkeit nicht missen möchte, am Studium reichen Genuß haben. Es ist zu erwarten, daß der „Haase“ auf lange Zeit die führende deutsche Monographie sein wird.

L. BREITENHUBER, Graz

Handbuch der Physik — Encyclopedia of Physics. Herausgegeben von S. FLÜGGE.

Band II: Mathematische Methoden II. Mit 98 Textabb., VII, 520 S.

Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1955. Geb. DM 88.—, Subskriptionspreis DM 70.40.

Der vorliegende Band II des im Erscheinen begriffenen neuen Handbuches der Physik befaßt sich mit den mathematischen Methoden. Der erste Abschnitt ist der Algebra gewidmet und bringt nach einer Erläuterung der wichtigsten Begriffe, wie Körper, Ring und Ideal eine Zusammenstellung aller Wissenswerten über Gruppen und Vektorräume. In einem kleinen Abschnitt geht der Verfasser auch kurz auf Bereiche mit nicht assoziativen Verknüpfungen ein, die bekanntlich in der sogenannten JORDAN-Algebra der Quantenmechanik ein praktisches Beispiel finden lassen. Dann folgt ein Abschnitt über Polynomringe, wobei auch die nichtkommutativen Berücksichtigung finden. Hieran schließt sich ein kurzer Hinweis auf die HEISENBERG-Ringe und eine Übersicht über die Differenzial-Homomorphismen, sowie Ringe mit POISSON-Klammern. Die volle Matrixalgebra wird ausführlich behandelt und enthält alles für den theoretischen Physiker Wissenswerte, wie den Äquivalenz- und Ähnlichkeitsbegriff, Idempotenz, Nilpotenz, Minimalpolynome etc. Den Abschluß dieses Kapitels bildet die Behandlung der quadratischen und hermitischen Formen. Der dritte Teil ist der Darstellungstheorie gewidmet und bringt neben einer Zusammenstellung der wichtigsten Relationen der Charaktere die reguläre Darstellung endlicher Gruppen und die Produktdarstellung. Als Beispiele hierfür wird die Darstellung der dreidimensionalen Drehgruppe gebracht. Im vierten Teil dieses Kapitels werden die Algebren und ihre Darstellungen erörtert. Hier ist vor allem auf den schönen Aufbau der Begriffe und den ständigen Hinweis auf die DIRAC-Algebra als Beispiel hinzuweisen, die für den Physiker das Eindringen in die Materie sehr erleichtert. In einem Anhang über die Wechselbeziehungen zwischen Algebra und Mechanik wird die gegenseitige Durchdringung beider Disziplinen schön vor Augen geführt und die sehr ins Tiefe gehende Betrachtungsweise demonstriert. Ein ausführlicher

Literaturhinweis beschließt diesen Artikel, der als Ganzes als sehr gelungen angesehen werden kann.

Wenn dem Referenten ein Hinweis erlaubt sei, so sei auf das Fehlen einer Behandlung der LORENTZ-Gruppe aufmerksam gemacht, die speziell für den Feldphysiker beim Lesen moderner Arbeiten auf Schritt und Tritt notwendig ist. Auch die kontinuierlichen Gruppen und die LIE-CARTANSchen Betrachtungen spielen heute eine stets zunehmende Rolle. Was den zweiten Teil des Werkes, die Geometrie anbelangt, so kann mit gutem Gewissen gesagt werden, daß hier eine treffliche Auswahl nichts zu wünschen übrig läßt. Hier sei noch lobend auf die schöne Behandlung der Spinoren und Kontakttransformationen verwiesen, die in keinem Artikel dieser Art heute fehlen darf.

Der dritte Abschnitt behandelt die Funktionalanalysis, welche ebenfalls für den Physiker ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden ist. Hier sei ebenfalls auf einige wichtig gewordene Gebiete hingewiesen, da infolge des Umfangs nur einiges herausgegriffen werden kann. Der Maßbegriff, der für die Behandlung des Integrals von großer Bedeutung ist und die verschiedenen Räume von LEBESGUE und BANACH, ferner die Integraltransformationen werden in äußerst übersichtlicher und prägnanter Form behandelt. Die für den theoretischen Physiker besonders wichtige Deltafunktion wird auch nicht übersehen. Randwertprobleme mit ausgiebigen Beispielen aus der Theorie der Wärmeleitung werden ebenfalls behandelt. Auch die Näherungsmethoden für die Auswertung der Integraltransformationen werden erörtert. Der HILBERT-Raum und seine Operatoren werden im Hinblick auf die Integraltransformationen behandelt. Am Schluß wird die neue SCHWARTZsche Methode der Distributionen übersichtlich und leicht verständlich gebracht.

Der vierte Abschnitt ist den numerischen und graphischen Methoden gewidmet, die zum unentbehrlichen Rüstzeug des Physikers geworden sind und der durch den berufensten Vertreter dieser Disziplin in mustergültiger Weise verfaßt wurde.

Den Abschluß bildet eine Übersicht über moderne Rechenmaschinen, deren Gebrauch heute schon eine wichtige Rolle spielt und über welche jeder Physiker orientiert sein muß.

Druck und Ausführung des Werkes stellen dem Verlag ein hervorragendes Zeugnis aus. Das Handbuch wird in Kürze aus keinem physikalischen Institut wegzudenken sein.

P. URBAN, Graz

Handbuch der Physik — Encyclopedia of Physics. Herausgegeben von S. FLÜGGE.

Band XXI: Elektronen-Emission. Gasentladungen I. Mit 378 Textabb., VII, 683 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. Geb. DM 132.—, Subskriptionspreis DM 105.60.

Der eben erschienene Band XXI des Handbuchs der Physik ist der Elektronenemission und den Gasentladungen gewidmet. Der erste Abschnitt ist der thermischen Ionenemission vorbehalten und stammt aus der Feder von W. B. NOTTINGHAM. Nach einem sehr ausführlichen Überblick über die Entwicklung dieses, in den letzten Jahren umfangreich gewordenen Gebietes, bringt der Verfasser zuerst die theoretischen Grundlagen. Als Ausgangspunkt für diese wählt er die statistische Mechanik, welche die Basis für die Emissionsgleichungen liefert. Dann behandelt er die Dichte einer Elektronenatmosphäre in einem geschlossenen Raum, insbesondere die LANGMUIRSche Raumladungstheorie. Er zeigt die Anwendung derselben, insbesondere zur Bestimmung der Kathodeneigenschaften. Abschließend wird die allgemeine Theorie gebracht, so z. B. der Elektronenfluß zwischen konzentrischen Zylindern, der Einfluß von mehrfachen Elektronenreflexionen auf die Diodenströme, der Temperaturkoeffizient des FERMI-Niveaus von Halbleitern

und die FOWLERSche Grundgleichung für die thermische Ionenemission. Diese theoretische Einführung kann als sehr gelungen bezeichnet werden, da sie sowohl hinsichtlich der Auswahl des Stoffes als auch hinsichtlich der Darstellung alles Wesentliche klar herausarbeitet.

Der zweite Teil dieses Artikels behandelt die Anwendungen der Theorie auf das Experiment. Er bringt zuerst eine Klassifikation der verschiedenen, thermische Ionen emittierende Stoffe und behandelt dann die Emission von einzelnen Kristallen von Wolfram. Es wird hier auf die neuesten Ergebnisse der modernen Experimentiertechnik in hervorragender Weise eingegangen, so daß der Leser für weitere Untersuchungen alles Wissenswerte entnehmen kann. Auch die Meßmethoden werden nicht übersehen und hinsichtlich ihrer Vorteile und Nachteile ausführlichst diskutiert. Ausführliche Tabellen vervollständigen die Darstellung und erleichtern den Gebrauch in der Praxis.

Der zweite Abschnitt ist der Feldemission gewidmet und wurde von R. H. GOOD und E. W. MÜLLER verfaßt. Er behandelt die Emission von Elektronen von der Oberfläche eines Leiters im Vakuum unter dem Einfluß starker Felder. Gerade dieser Abschnitt ist heute von großer Bedeutung, da der Mechanismus dieser Vorgänge auf Grund der Wellenmechanik gut wiedergegeben wird. Die zunehmende Verwendung der Feldemissionen in der Mikroskopie zeigt auch die Wichtigkeit dieses Gebietes im Rahmen der modernen Forschung.

Es folgt hierauf ein Artikel über die Sekundärelektronen-Emission fester Körper bei Bestrahlung mit Elektronen von R. KOLLARTH. Dieses Gebiet ist heute zum Teil noch ungeklärt, was seine Grundvorgänge anbelangt, so daß der Verfasser die experimentell gefundenen Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten an die Spitze seiner Ausführungen stellt. Er bringt auch eine sorgfältige Übersicht über die bestehenden Ansätze einer theoretischen Deutung und zeigt, daß ungeachtet der Schwierigkeiten diese Emissionsart heute eine ziemliche Bedeutung für die Technik erlangt hat. Eine Literaturübersicht von 1920 bis 1954 erleichtert dem Leser das Einarbeiten in die Materie.

Die außerordentliche Vielfalt des Stoffes gestattet auch bei diesem Band dem Referenten nur eine Auswahl des Wichtigsten. Es möge daher noch auf den sehr lezenswerten Artikel über die Bewegungen von Ionen und Elektronen von W. P. ALLIS besonders hingewiesen werden. Derselbe zerfällt in fünf Teile, entsprechend der jeweils benutzten mathematischen Methode. Im ersten Teil wird die Bewegung eines einzelnen Partikels unter der Wirkung einer LORENTZ-Kraft behandelt, wobei die Wirkung eines Gradienten des magnetischen Feldes besondere Berücksichtigung findet. Der zweite Teil führt Stöße ein und erörtert Partikelschwärme und ihr Verhalten. Im dritten Teil wird die BOLTZMANN-Gleichung auf ein LORENTZ-Gas angewendet, wobei zu erwähnen ist, daß die Transformation dieser Gleichung auf eine Integralform direkt die Mittelwerte einer Größe in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit liefert. Im fünften und letzten Abschnitt werden COULOMBSche Wechselwirkungen behandelt, wobei vorwiegend die MAXWELLSche Verteilung vorausgesetzt wird. Auch dieser Artikel kann als ausgezeichnet angesehen werden, da er nicht allein den Stoff ausführlich behandelt, sondern auch durch große Verständlichkeit und Klarheit ausgezeichnet ist. P. URBAN, Graz

Handbuch der Physik — Encyclopedia of Physics. Herausgegeben von S. FLÜGGE. Band XXXIII: Korpuskularoptik. Mit 492 Textabb., VI, 702 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. Geb. DM 122.50, Subskriptionspreis DM 98.—.

Die Korpuskularoptik, welche vor etwa 30 Jahren nur auf dem Gebiete der Massenspektroskopie von Bedeutung war, hat durch die von RUSKA, KNOLL und

BORRIES begründete Elektronenmikroskopie eine gewaltige Breiten- und Tiefenentwicklung erfahren, welche vor allem der Technischen Physik und Experimentalphysik grundsätzlich neue Wege eröffnet hat. Korpuskularoptische Methoden zählen heute zu den stärksten und subtilsten Waffen der modernen Physik.

Der vor kurzem herausgebrachte Band XXXIII des Handbuchs behandelt das Gesamtgebiet der Elektronen- und Ionenoptik und vereint in glücklicher Weise — der Handbuchtradition folgend — die Vorteile eines Nachschlagewerkes mit jenen eines Lehrbuches. Der vorliegende Band enthält fünf größere Abschnitte:

1. Elektronen- und Ionenquellen (D. KAMKE, Univ. Marburg a. d. Lahn).
2. Elektronen- und Ionenoptik (W. GLASER, T. H. WIEN).
3. Elektronenmikroskopie (S. LEISEGANG, Berlin).
4. Massenspektroskopische Apparate (H. EWALD, T. H. München).
5. Beta-Strahlen-Spektroskope (T. R. GERHOLM, Univ. Uppsala).

Im Abschnitt 1 liegt der Schwerpunkt auf der Behandlung moderner Ionenquellen, soferne diese als selbständige Bauelemente in Erscheinung treten. Das reiche Tabellenmaterial und die große Zahl genauer Konstruktionszeichnungen verschiedener interessanter Typen, wie z. B. Hochfrequenz-Ionenquellen, PENNING-Ionenquellen usw. wird vor allem dem technischen Physiker und dem Kernphysiker willkommen sein. Der Theoretiker vermisst vielleicht eine eingehendere Behandlung der besprochenen Emissionsmechanismen. Im Mittelpunkt des allgemeinen Interesses dürften wohl die Abschnitte II und III stehen, welche auch gegenseitig gut aufeinander abgestimmt sind. Der von W. GLASER stammende Beitrag 2. ist von mustergültiger Klarheit und gibt einen umfassenden Überblick über die theoretische Behandlung der Ionen- und Elektronenoptik. Ohne besondere Vorkenntnisse beim Leser vorauszusetzen, entwickelt der Verfasser die Hauptsätze der elektronen- und ionenoptischen Abbildung, wobei alle benötigten Hilfsmittel aus der analytischen Mechanik und der Elektrodynamik sehr konzis abgeleitet werden. Besonders eingehend sind die Abbildungseigenschaften der Paraxialstrahlen (in rotationssymmetrischen elektrischen und magnetischen Feldern), welche wie in der gewöhnlichen Lichoptik die Grundlage der Theorie bilden zunächst vom Standpunkt der HAMILTONSchen Strahlenmechanik auseinandergesetzt. Es folgt die störungstheoretische Behandlung der geometrischen Aberrationen, die bei kleiner Apertur durch die insgesamt 8 Abbildungsfehler dritter Ordnung erfaßt werden. Die weiteren Abschnitte enthalten die Theorie des Strahlenganges in nicht rotationssymmetrischen Feldern und der Paraxialbüschel mit gekrümmter Hauptachse samt den dabei auftretenden Aberrationen. Die zugehörigen Anwendungsgebiete betreffen den Kathodenstrahlloszillographen und die Massenspektroskope. Im letzten größeren Abschnitt bringt W. GLASER die wellenmechanische Verfeinerung der Strahlenmechanik. Auch hier wird die Theorie der Paraxialbüschel (mittels der paraxialen SCHRÖDINGER-Gleichung) eingehend behandelt, um dann den Übergang zu größeren Aperturen, das heißt zur eigentlichen Beugungstheorie durchzuführen. Die unmittelbare praktische Bedeutung der Wellengleichung wird dabei ersichtlich und besonders durch die Betrachtung über das maximal erreichbare Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes unterstrichen.

Der Abschnitt 3. (LEISEGANG) enthält die notwendigen technisch-physikalischen Ergänzungen über den Aufbau, Konstruktion und Wirkungsweise der Elektronenmikroskope. Sehr eingehend werden die verschiedenen heute üblichen Typen: Durchstrahlmikroskope und oberflächenabbildende Mikroskope besprochen, deren Vor- und Nachteile diskutiert. Das außerordentlich klar abgefaßte Referat wird wirkungsvoll durch Konstruktionszeichnungen, instruktiven Prinzipskizzen und Testaufnahmen unterstützt. Der Leser erhält auch einen Einblick über noch in

Entwicklung stehende Abbildungsverfahren. Besonderes theoretisches Interesse beansprucht z. B. die Zwei-Wellenlängen-Mikroskopie von BRAGG und BUERGER, ein Verfahren, das aus dem primären Beugungsbild (FRAUENHOFERSCHES Interferenzdiagramm) eines Kristallgitters rein optisch das Gitterbild gewinnt.

Im Abschnitt 4. (EWALD) werden nach ähnlichen Gesichtspunkten wie im vorhergegangenen Abschnitt massenspektroskopische Apparate behandelt. Nach einem Überblick über die Apparaturen der älteren Spektroskopie (Parabelspektrograph, richtungsfokussierender Spektrograph von DEMSTER, geschwindigkeitsfokussierender Spektrograph von ASTON) wird vor allem die Wirkungsweise der modernen doppelfokussierenden Apparaturen eingehend auseinandergesetzt und die verschiedenen Ausführungsformen an konkreten Beispielen behandelt. (Wir erwähnen aus der großen Zahl der im Artikel beschriebenen Spektroskopen die doppelt fokussierenden Apparaturen von DEMSTER, MATTACK und HERZOG sowie von BAINBRIDGE und JORDAN.) Die hohe Auflösung ergibt sich bei den doppelt fokussierenden Apparaturen durch das Zusammenfallen (MATTACK und HERZOG) oder durch das nahezu Zusammenfallen der Richtungs- und der Geschwindigkeitsfokussierungskurven. Relativ neu ist die Verwendung von Hochfrequenzspektrometern, welche sich durch besonders hohes Auflösungsvermögen auszeichnen und daher auch gerne zu Isotopenmassenbestimmungen herangezogen werden.

Der letzte Abschnitt (GERHOLM) ist schließlich der Betastrahlenspektroskopie gewidmet, die heute in der experimentellen Kernphysik ein unentbehrliches Hilfsmittel zum Studium der Kernstruktur und Kernkräfte geworden ist. Die hier zur Verwendung kommenden Spektroskope sind im allgemeinen vom elektronenoptischen Standpunkt einfacher gebaut als die Ionenpektroskope, da es hier lediglich auf die Bestimmung des Energiespektrums ankommt. Trotzdem sind eine große Reihe verschiedener Systeme zur Entwicklung gekommen, deren qualitative Eigenschaften ausführlich besprochen werden. Die hoch aktuellen Ausführungen dieses Abschnittes schließen mit einer wichtigen Anwendung der Betastrahlenspektroskopie, die durch den lichtelektrischen Effekt vermittelt wird und in der indirekten Aufnahme der Gamma-Spektren durch sekundäre Betaspektren besteht.

E. LEDINEGG, Graz

Handbuch der Physik — Encyclopedia of Physics. Herausgegeben von S. FLÜGGE.

Band XXXVI: Atome II. Mit 152 Textabb., VI, 424 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. Geb. DM 88.—, Subskriptionspreis DM 74.—.

Der eben erschienene Band XXXVI des Handbuchs der Physik befaßt sich mit der Quantenmechanik des Atoms. Der erste Abschnitt aus der Feder von Prof. HUND behandelt zuerst das eindimensionale Modell, wobei besonders die Methode des Phasenintegrals Berücksichtigung findet und wendet sich dann dem Problem der Elektronen im Zentralfeld des Atomes zu. Daß speziell die Symmetriecharaktere und das Verhalten der Eigenfunktionen eines Teilchens hier eine zentrale Stellung einnehmen, braucht nicht besonders betont zu werden. Alles Wissenswerte, wie Röntgenspektren, Stark-Effekt, ZEEMAN-Effekt, werden hier übersichtlich behandelt und erörtert. Das Eingreifen der Gruppentheorie muß ebenfalls erwähnt werden, da es als Ordnungsprinzip heute nicht mehr wegzudenken ist. Hier hat bekanntlich der Verfasser wesentliche Beiträge geleistet, die ihren sinngemäßen Niederschlag finden. Hierauf behandelt der Verfasser den Spin mit seinen Operatoren und seine Wechselwirkung mit dem Magnetfeld. Die letzten zwei Abschnitte sind dem Mehrelektronenproblem gewidmet, das ebenfalls sehr durchsichtig und verständlich erörtert wird. Dabei findet auch das Vektormodell ausgiebige Berücksichtigung, sowie die verschiedenen Kopplungsarten. Eine kurze Literaturübersicht gestattet das Eindringen in speziellere Problemenkreise.

Der zweite Abschnitt des Buches ist der statistischen Behandlung des Atoms gewidmet und stammt von P. GOMBAS. Die große Verwendbarkeit statistischer Methoden ließ diesen Abschnitt entsprechend umfangreich werden, da diese heute für die verschiedenen Anwendungsgebiete der Atomphysik von großer Bedeutung geworden sind. Hier findet man alles Wissenswerte über die Behandlung freier Elektronen mit und ohne Wechselwirkung, das THOMAS-FERMI-Modell etc. Besonders die Korrekturen von FERMI und AMALDI sowie die Anwendung des Ritzschen Verfahrens werden ausführlich erörtert. Die verschiedenen Erweiterungen des statistischen Modells, wie Austauschkorrektion, Korrelationskorrektion wie auch die kinetische Inhomogenitätskorrektion und die Korrektion für sehr hohe Temperaturen sind nicht vergessen worden. Ein sorgfältiger Abschnitt über die Störungsrechnung und ein Ausblick über die Weiterentwicklung der statistischen Theorie vervollständigen die Darstellung. Erwähnenswert ist auch die Behandlung der Moleküle und Kristalle, die besonders auf Arbeiten des Verfassers begründet ist. Ein sehr ausführliches Literaturverzeichnis bildet den Abschluß dieses sehr lesenswerten Artikels.

Die letzten zwei Abschnitte des Werkes stammen von MASSEY und behandeln die Theorie der Atomstöße sowie der Anregung und Ionisierung von Atomen durch Elektronenstoß. Der Verfasser bringt hier zuerst eine Übersicht über die verschiedenen rechnerischen Verfahren, wie BORNSche Näherung und Integralgleichungsmethode, weiters die verschiedenen Variationsverfahren zur Bestimmung der Phasenverschiebungen. Dabei zeigt er ihre Anwendung an instruktiven Beispielen. Die Streuung am COULOMB-Feld, sowie am modifizierten COULOMB-Feld und die allgemeine Theorie inelastischer Stöße findet ebenfalls ihre Behandlung. Es ist unmöglich auf alle Einzelheiten einzugehen, da dieses Gebiet heute einen beträchtlichen Umfang angenommen hat. Der Artikel zeichnet sich aber durch große Klarheit und eine sehr präzise Darstellung aus.

Der Band reiht sich würdig an die bereits erschienenen an und wird jedem auf diesem Gebiet arbeitenden Physiker nützliche Dienste leisten. P. URBAN, Graz

Grundlagen der modernen Quantenphysik. Von G. HEBER und G. WEBER. Teil I: Quantenmechanik. (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Bibliothek: Band I.) Mit 24 Textabb., VI, 146 S. Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft. 1956. Geb. DM 7.50.

Nach einer Einleitung, die in groben Zügen die historische Entwicklung der Quantenmechanik darlegt, wird in den ersten beiden Kapiteln der Dualismus von Licht und Materie an Hand des experimentellen Tatsachenmaterials behandelt. Im Anschluß daran wird die SCHRÖDINGERSche Wellenmechanik als Vereinigung vom Wellen- und Partikelstandpunkt entwickelt und durch die üblichen Beispiele erläutert. Einige Seiten werden auch der Matrizenmechanik gewidmet. Schließlich folgt noch ein Kapitel über die Berücksichtigung des Elektronenspins nach PAULI und DIRAC.

Obzw das Büchlein durchaus nicht als einziges seiner Art bezeichnet werden kann und zur Einführung in die Quantenphysik kein Mangel an geeigneten Werken besteht, ist die klare und übersichtliche Darstellung hervorzuheben, die eine weite Verbreitung in Kreisen Studierender und sonstiger Interessierten erwarten läßt.

L. HANKE, Graz

Index mathematischer Tafelwerke und Tabellen. Aus allen Gebieten der Naturwissenschaften. Bearbeitet von K. SCHÜTTE. 143 S. München: Verlag R. Oldenbourg. 1955. Geb. DM 14.50.

Diese Zusammenstellung mathematischer Tafelwerke, die zweisprachig — englisch und deutsch — gestaltet wurde, gestattet eine Übersicht über die wich-

tigsten einschlägigen Publikationen bis Anfang 1955. Es wurden dabei nicht nur rein mathematische Tabellenwerke berücksichtigt, sondern auch solche, die für Chemie, Physik, Astronomie, Geodäsie, Meteorologie, Geophysik und Astronautik von besonderer Bedeutung sind. Um eine knappe und klare Aufstellung zu ermöglichen, wurden viele ältere Werke nicht berücksichtigt.

G. EDER, Wien

Glass. Von G. O. JONES. Mit 19 Textabb., VI, 119 S. London: Methuen & Co. Ltd. — New York: J. Wiley & Sons, Inc. 1956. 8 s. 6 d.

Der Verfasser bemüht sich mit Erfolg einleitend den Begriff Glas festzulegen, wobei er der wissenschaftlichen Definition die volkstümliche Auffassung über die Bedeutung des Begriffes gegenüberstellt. Die verschiedenen Zustände werden an Hand des $V-T$ -Diagrammes erklärt.

Im ersten Kapitel widmet sich der Verfasser dem chemischen Aufbau des Glases, wobei er auf alle wichtigen chemischen und physikalischen Eigenschaften eingeht. Die beiden folgenden Kapitel beschreiben das thermodynamische labile Verhalten von Glas hinsichtlich seines chemischen Aufbaues, und zwar die Kristallbildung einerseits und das Verhalten des Glases nahe des Transformationspunktes andererseits.

Die beiden letzten Kapitel behandeln das Verhalten des Glases unter Druck, wobei anschließend die komplizierten Probleme bezüglich der Härte gestreift werden und spezielle Eigenschaften der Metallionen im Glas, wie die elektrischen und optischen Eigenschaften.

Das Büchlein schließt mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis und einem Verzeichnis der Standardwerke. Die Probleme wurden leicht verständlich beschrieben und äußerst übersichtlich dargestellt. Somit ist dieses Werk als Nachschlagswerk genau so gut geeignet wie als Hilfsmittel zum Einarbeiten in diese Materie für Studenten und Techniker.

H. ZINGL, Graz

Kernmomente. Von H. KOPFERMANN. Zweite, neubearbeitete Auflage. Mit 197 Textabb., XVI, 462 S. Frankfurt a. Main: Akademische Verlagsgesellschaft mbH. 1956. Geb. DM 54.—.

Eben erschien die schon von vielen Fachkollegen mit großem Interesse erwartete zweite Auflage des bekannten Werkes über Kernmomente. Schließt sie doch von berufenster Seite eine wichtige Lücke in der deutschsprachigen Literatur. In der letzten Zeit hat die Erforschung der Kernmomente durch die Anwendung von Hochfrequenzmethoden viele Erfolge zu verzeichnen und wurde zu einem wichtigen Zweig der Kernphysik. Darüber hinaus bietet sie viele Möglichkeiten noch offene Fragen der Chemie und der Festkörperphysik einer Lösung zuzuführen. Speziell die magnetischen Momente von Grundzuständen stabiler Kerne wurden von zahlreichen Laboratorien untersucht, aber auch solche angeregter Zustände sind heute schon Gegenstand eingehender Erforschung. Letztere allerdings erfordern andere Meßmethoden, da bekanntlich die Lebensdauer angeregter Zustände äußerst kurz ist, so daß das Werk sich hauptsächlich auf die entsprechend langlebigen beschränken muß.

Das erste Kapitel ist den Hyperfeinstrukturuntersuchungen an freien Atomen gewidmet, insoferne sie sich der Atomstrahlmethoden und der Methoden der Interferenzspektroskopie bedienen. Hier findet der Leser die Grundlagen der magnetischen und elektrischen Wechselwirkungen des Atomkernes mit seiner Umgebung, auf welchen sich alles spätere aufbaut. Im zweiten Kapitel werden die Kernmomentuntersuchungen an freien Molekülen behandelt. Das dritte Kapitel be-

spricht die Untersuchung der Kernmomente an Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen, wobei die magnetische Kernresonanz, die Kernquadrupolresonanz und die paramagnetische Resonanz besonders zu erwähnen ist. Hier betrachtet der Verfasser bereits die tiefsten Elektronenzustände paramagnetischer Ionen und Kristalle, um das Verständnis der Arbeitsweise zu fördern. Das vierte und letzte Kapitel bringt die Deutung der Ergebnisse auf Grund der verschiedenen Modellvorstellungen, wobei natürlich das Schalenmodell eine zentrale Stellung einnimmt. Erwähnenswert ist die geschickte Synthese des praktischen und physikalischen Maßsystems um den Verwendungszwecken beider Richtungen entgegenzukommen.

Ein sehr instruktiver Anhang mit Tabellen und Zahlenwerten sowie ein reichhaltiges Literaturverzeichnis sorgen für die Vervollständigung des Textes des in jeder Hinsicht empfehlenswerten Werkes.

P. URBAN, Graz

Über eine neue Methode, die Natur und die Bewegung der elektrischen Materie zu erforschen („LICHTENBERGSche Figuren“). Von G. CHR. LICHTENBERG. Herausgegeben in neuer deutscher Übersetzung von H. PUPKE. (Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften: Nr. 246.) Mit einem Titelbildnis und 6 Figurentafeln, 64 S. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G. 1956. DM 6.—.

In diesem Band werden einige Originalarbeiten von LICHTENBERG (1742 bis 1799) über die von ihm entdeckten Figuren gebracht. Diese Figuren, die von K. PRZIBRAM im Handbuch der Physik, Bd. 14, S. 391, ausführlich beschrieben werden, gewinnen neuerdings durch die Versuche, diese Figuren atomphysikalisch zu deuten, an Bedeutung.

H. ZINGL, Graz

Theoretische Mechanik. Teil I. Von E. L. NIKOLAI. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1955.

Hier handelt es sich um die deutsche Übersetzung eines 1952 in Moskau in russischer Sprache erschienenen Buches, das in erster Linie für die Studenten technischer Hochschulen bestimmt ist.

Der erste Teil befaßt sich mit der Statik des starren Körpers und behandelt ausführlich die Addition von Kräften und Kräftepaaren unter den verschiedensten Bedingungen. Der zweite Teil ist der Kinematik gewidmet.

Das Buch ist auf die Bedürfnisse des Technikers zugeschnitten. Die Anforderungen an den Leser sind gering. So werden z. B. in § 2 die Grundlagen der Vektorrechnung gebracht. Die Übersetzung darf in jeder Hinsicht als gelungen bezeichnet werden, so daß sprachliche Schwierigkeiten beim Studium nicht zu befürchten sind. Daß auch keine begrifflichen Schwierigkeiten auftreten, dürfte durch die recht ausführliche (stellenweise fast zu breite und detaillierte) Darstellungsweise verbürgt sein. Das Werk kann allen Studierenden an technischen Hochschulen als Einführung empfohlen werden.

L. HANKE, Graz

Die Maßsysteme in Physik und Technik. Kritische Untersuchung der Grundlagen zur Aufstellung einwandfreier Maßsysteme und Vergleich der bestehenden Systeme in Physik und Technik. Von G. OBERDORFER. VI, 140 S. Wien: Springer-Verlag. 1956. S 96.—, DM 16.—, \$ 3.80, sfr. 16.30.

Das Durcharbeiten des Buches ist für jeden ein Gewinn, der die Einführungsvorlesung aus Physik erfolgreich hinter sich gebracht hat. Denn Maßsystemfragen tauchen bei näherem Kontakt mit der physikalischen oder technischen Forschung bald auf und es ist dann gut, dieses Gebiet bereits einigermaßen zu überblicken. Der Autor verwendet als Dimensionssymbole die in der angelsächsischen Literatur gebräuchlichen. Von einem leidenschaftslosen Standpunkt aus ist das zu be-

grüßen, weil rund 50% der physikalischen und technischen Arbeiten in englischer Sprache erscheinen und eine Vereinheitlichung der Symbole, die dringend not tut, darauf Rücksicht zu nehmen hat. Das Buch ist flüssig zu lesen, weil es eher zu ausführlich als zu knapp geschrieben ist.

Mit allem ist der Rezensent jedoch nicht einverstanden. Zum Beispiel, wenn im Vorwort davor gewarnt wird, in die Physik Zweckmäßigskeitsgründe einzuschmuggeln. Das mag für die mathematische Physik gelten, die nur mit den Größen rechnet. In der Experimentalphysik wird man aber bei einer Gesamtdarstellung der Physik etwa dem cm, kg, V, A-System unbedingt das m, kg, V, A-System vorziehen, weil nur dann die mechanische und elektrische Leistungseinheit identisch ist und das auf alle Fälle zweckmäßiger für die praktische Verwertung von Größengleichungen erscheint. Gegen Schluß des Buches ist der § 5 leider — so sehr man eine Diskussion des dort in den ersten zwei Absätzen angeschnittenen Problems wünschen wird — stellenweise unklar und unrichtig. Unklar, weil der Verfasser nicht definiert, was er unter einem Pseudoskalar versteht und unrichtig, weil das äußere Produkt zweier Vektoren als achsialsymmetrischer Tensor zweiter Stufe bezeichnet wird — eine Irrmeinung, die im Schrifttum immer wieder auftritt. Tatsächlich transformiert sich das äußere Produkt beim Übergang auf ein gegen das ursprüngliche verdrehtes Koordinatensystem wie ein Vektor und ist daher auch per definitionem ein Vektor und kein Tensor zweiter Stufe. Man sieht dies deutlich aus der Indizesdarstellung; sind a_i , b_i zwei Vektoren, so lautet ihr äußeres Produkt $\varepsilon_{ijk} a_j b_k$ und das ist eben ein Vektor.

Aber diese kleinen Schönheitsfehler tun dem Buch keinen Abbruch. Wer sich für Maßsystemprobleme ernsthaft interessiert, wird aus ihm reichen Nutzen ziehen.

K. STUCHLIK, Graz

Die Physik der Hochpolymeren. Herausgegeben von H. A. STUART. IV. Band: Theorie und molekulare Deutung technologischer Eigenschaften von hochpolymeren Werkstoffen. Mit 367 Textabb., XX, 667 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. Geb. DM 89.—.

Der vierte und letzte Band dieser Reihe schließt sich würdig seinen Vorgängern an. Nachdem die ersten drei Bände des „Stuart“ sich bereits ihren Platz in der Fachliteratur erobert haben, ließe sich über den vorliegenden vierten Band nichts besseres sagen, als daß er sich im Inhalt, Aufbau und Stil bestens in den bewährten Rahmen des Gesamtwerkes einfügt und dieses abrundet. Auch hier wird das Gebiet von den ersten physikalischen Grundlagen bis zu den technologischen Anwendungen entwickelt. Die molekulare Deutung der Stoffeigenschaften, die sich bei den Hochpolymeren als so überaus fruchtbar erwiesen hat, steht dem Titel des Buches entsprechend durchwegs im Vordergrund. Wenn auch sicher nur wenige der vorgebrachten Ergebnisse als endgültige Erkenntnisse angesprochen werden können, wie es bei einem derart im Flus befindlichen Fachgebiet ja nur natürlich ist, so wird es doch jeder Leser begrüßen, daß der derzeitige Stand der Forschung von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus dargestellt wird. Die Klärung der Problemlage und die Anregung für die weitere Forschung wird dadurch wesentlich gefördert. Für die Qualität der einzelnen Beiträge bürgen die Namen der Mitarbeiter.

G. POROD, Graz

Die Physik in Einzelberichten. Herausgegeben von C. RAMSAUER †. Schriftleitung E. BRÜCHE. Heft 1: Mechanik. VIII, 96 S. Mosbach/Baden: Physikverlag. 1956. DM 14.40.

Das vorliegende Heft umfaßt vier Beiträge, und zwar über „Mechanik der festen Körper“ von Th. PÖSCHL, „Hydro- und Aerodynamik“ von A. NAUMANN,

„Allgemeine Meßkunde“ von W. KEIL und „Meßkunde und Meßmethoden“ von H. EBERT. Die einzelnen Kapitel berühren viele interessante Punkte, die dem Wesen dieser Sammlung nach allerdings nur in sehr kurzer Form behandelt werden. Der besondere Wert des Heftes liegt aber in den überaus zahlreichen Literaturangaben, die bei Neueinarbeitung in eines der erwähnten Kapitel eine bequeme Orientierung ermöglichen.

L. HANKE, Graz

Physikalische Abhandlungen aus der Sowjetunion. Herausgegeben von der Physikalischen Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik. Band VI: Kernphysik. Folge 1. Mit 32 Textabb., 134 S. DM 12.—. — Band VII: Kosmische Strahlung. Folge 1. Mit 33 Textabb., 111 S. DM 12.—. — Band VIII: Halbleiterphysik. Folge 1. Mit 28 Textabb., 60 S. DM 7.50. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft. Geest & Portig K.-G. 1956.

Der Band VI der Physikalischen Abhandlungen aus der Sowjetunion ist der Kernphysik gewidmet. Er umfaßt 19 zum Teil recht interessante Arbeiten, z. B. über Theorie der Elementarteilchen, Theorie des β -Zerfalls, Nucleonenstreuung usw. Band VII enthält 10 Beiträge teils theoretischer, teils experimenteller Natur über das Erscheinungsgebiet der kosmischen Strahlung, so z. B. über die Erzeugung von Protonen, π -Mesonen und Deuteronen in der kosmischen Strahlung, Untersuchungen über die Zusammensetzung derselben, über die Verteilungsfunktion der Primärstrahlung u. dgl. In Band VIII behandeln neun Referate Probleme der Halbleiterphysik. Hier sind zwei Arbeiten über dielektrische Eigenschaften von Bariumtitanat hervorzuheben.

L. HANKE, Graz

Grundlagen der geometrisch-optischen Abbildung. Von J. PICTH. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1955. DM 25.30.

Trotz des nicht allzu großen Umfangs von etwa 180 Seiten gibt das Buch eine umfassende und gründliche Darstellung der geometrischen Optik, wobei auf die Bedürfnisse der Praxis weitgehend Rücksicht genommen wird. Von einzelnen Grundtatsachen ausgehend — zunächst wird der paraxiale Strahlengang behandelt — wird schrittweise verallgemeinert und erweitert. Zu begrüßen ist die saubere Definition der zahlreichen in der geometrischen Optik gebräuchlichen Begriffe. Ohne auf den Inhalt im einzelnen eingehen zu wollen, muß die ausführliche Behandlung der Abbildungsfehler hervorgehoben werden, von besonderem praktischen Wert durch die Rechenschemata zur Berechnung der verschiedenen Linsenfehler, sowie das letzte Kapitel über das Eikonal und seine verschiedenen Formen.

Die Darstellungsweise ist knapp, doch durchaus verständlich, so daß das Werk sowohl als Einführung in die Probleme der geometrischen Optik als auch als wertvoller Behelf in der Praxis empfohlen werden kann.

L. HANKE, Graz

Reports on Progress in Physics. Band XVIII (1955). Herausgegeben von A. C. STICKLAND. Mit Textabb., IV, 477 S. London: The Physical Society. 1955. £ 2.10.—.

Der alljährlich erscheinende Bericht über Fortschritte der Physik von der Englischen Physikalischen Gesellschaft bietet wie gewöhnlich eine vortreffliche Auswahl aus den aktuellsten Problemen. Da es fast unmöglich ist, auf alle Details einzugehen, sei unser Referat auf einige Abschnitte beschränkt. J. C. GUNN gibt einen ausgezeichneten Überblick über den derzeitigen Stand der Theorie der Strahlung. Nach einer kurzen Zusammenfassung des Formalismus der LAGRANGE-Schen und HAMILTONSchen Theorie für die Feldtheorie werden als Beispiele das skalare MESONEN-Feld, das elektromagnetische Feld und die Elektron-Positron-

Feldtheorie behandelt. Ein eigener Paragraph ist der Feldwechselwirkung gewidmet. Dann wird die Lösung der Gleichungen der Feldtheorie untersucht, wobei auf SCHRÖDINGER-Darstellung, Wechselwirkungsdarstellung und HEISENBERG-Darstellung näher eingegangen wird. Insbesondere ist die Lösung von DYSON für die *S*-Matrix und die Auswertung der *S*-Matrixelemente und Wirkungsquerschnitte hervorzuheben. Die hier gewonnenen Beziehungen werden zur Ermittlung der COMPTON- und MÖLLER-Streuung sowie der Streuung von Licht an Licht herangezogen. Hierauf folgt die Behandlung der Renormierung, wobei das Divergenzproblem einer Kritik unterworfen wird und die Berechnung der Strahlungseffekte. Dabei handelt es sich natürlich um die experimentell wichtigen Effekte des Lamb shift, der Strahlungskorrekturen der Elektronenstreuung und das magnetische Moment des Elektrons. Abschließende Bemerkungen und ein Ausblick auf die Verwendbarkeit des Verfahrens in der Mesonentheorie beschließen diesen sehr lesenswerten Abschnitt. Der letzte Teil des Berichtes gibt einen Überblick über die Feldtheorie, der von R. E. PEIERLS und seiner Schule in Birmingham konzipiert wurde. Hier findet man alles Wissenswerte über dieses Gebiet, das für den experimentellen Physiker, der auch theoretische Interessen hat, von Bedeutung ist. Daß gerade die Stellungnahme PEIERLS vorliegt, der maßgebend an der Entwicklung beteiligt ist, erhöht die Bedeutung der Ausführungen ganz besonders.

P. URBAN, Graz

Ferroelektrika. Von H. SACHSE. (Technische Physik in Einzeldarstellungen: Band 11.) Mit 129 Textabb., VII, 171 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. — München: J. F. BERGMANN. 1956. Geb. DM 28.—.

Seit dem Kriege wurden im zunehmenden Maße ferroelektrische Verbindungen in Kondensatoren, dielektrischen Verstärkern, Ultraschallsendern u. ä. Anwendungen technisch benutzt. Dabei überragt vor allem das Bariumtitanat an Bedeutung sehr stark die zahlreichen anderen Ferroelektrikas. Auch auf diesem Gebiete sind starke Antriebe zu rein wissenschaftlicher Arbeit von der technischen Entwicklung ausgegangen. Während vor 1943 Bariumtitanat kaum beachtet wurde, legt der Verfasser in seinem zusammenfassenden Bericht den Nachweis von 278 Literaturstellen vor, wobei zahlreiche Stoffpatente gesondert angeführt werden.

Das Buch sollte auch vor allem ein lesbarer Literaturbericht werden, in dem es bei der noch in Fluß befindlichen Entwicklung nicht so sehr auf eine auswählende Kritik ankommt, die hier einen einseitigen Charakter bekäme. Die experimentellen Tatsachen sind überaus vielfältig, aber leider zum Teil auch widersprechend. Zum Beispiel glaubte man u. a., daß ungewöhnlich reines Bariumtitanat überhaupt nicht ferroelektrisch sei, im Gegensatz zu Befunden anderer Autoren. Ähnliche Diskrepanzen findet man auch in den strukturphysikalischen Theorien. Die in Lehrbücher und zusammenfassende Artikel oft übernommene Titanverschiebungstheorie läßt eine zirka achtzigmal größere Entropiezunahme am CURIE-Punkt erwarten, als sie beobachtet wurde. Sie läßt außerdem die röntgenographisch belegte Verschiebung der Sauerstoff-Ionen außer acht, die größer ist als jene von Titan. Diese Hinweise mögen andeuten, wie schwierig es ist, heute ein befriedigendes Bild ferroelektrischer Theorien zu zeichnen.

Es ist daher nur ein Vorzug des Buches, daß der Verfasser vor allem einen übersichtlichen Bericht der experimentellen Tatsachen anstrebe, wobei er eine bisher unerreichte Fülle von Material in leicht lesbarer Form behandelt. Einzelheiten über Theorien sind in der Darstellung von JAYNES zugänglich, auf die besonders hingewiesen wird. Wer mit Ferroelektrikas zu arbeiten hat, wird das Buch von SACHSE als eine der besten zusammenfassenden Darstellungen gerne benützen.

L. BREITENHUBER, Graz

Zur Mechanik der Photonen-Strahlantriebe. Von E. SÄNGER. (Mitteilungen aus dem Forschungsinstitut für Physik der Strahlantriebe e.V.: Heft 5.) Mit 17 Abb. und 8 Tab., 92 S. München: R. Oldenbourg. 1956. DM 36.—.

Die Grundideen der Relativitätstheorie haben in Kreise Eingang gefunden, die dem engeren Fach fernstehen und haben dort mitunter Besfürzung und Verwirrung hervorgerufen, das kann aus der ungewöhnlich hohen Zahl von allgemein-verständlichen Broschüren und gegen die Theorie gerichteten Schriften von „verkannten Genies“ erscheinen werden. Man kann die Beurteilung letzterer ruhig dem gesunden Menschenverstand des unverbildeten Laien überlassen. Wesentlich schwieriger wird die Situation jedoch, wenn es sich bei den Autoren um Personen handelt, die auf einem benachbarten Fachgebiet als Autoritäten gelten, wie es bei dem Autor des vorliegenden Werkes der Fall ist, der ein sehr bekannter Fachmann für die Technik der Strahlantriebe ist. Er hat in dem vorliegenden Werk den Versuch unternommen, die Kinematik von Raketen zu untersuchen, die mit dem Strahlungsdruck als Antrieb arbeiten. Nun erscheint ein solcher Antrieb wohl selbst dem größten Optimisten als Utopie, sofern er etwas von Strahlungstheorie versteht, aber der Autor will einer Diskussion über diesen Punkt in dem vorliegenden Werk bewußt ausweichen und sich nur mit der Antriebsmechanik von Photonenraketen befassen. Das Werk muß allerdings in diesem Punkt als nicht geglückt bezeichnet werden. Der Verfasser zieht nämlich aus der Verwendung eines Bezugssystems, in dem Überlichtgeschwindigkeiten möglich sind, eine Reihe von recht eigenartigen und physikalisch nicht begründeten Schlüssen. Seine Erörterungen sind richtig, solange keine beschleunigte Bewegung betrachtet wird (etwa Kap. I bis 8), wo dies aber der Fall ist (Kap. 9 ff.), sind sie völlig verfehlt und führen zu Folgerungen, wie sie sonst nur in Zukunftsromanen zu finden sind. Der von einer großen amerikanischen Firma erteilte Forschungsauftrag wäre nützlicher verwendet gewesen, wenn er für Untersuchungen vergeben worden wäre, die der hohen technischen Qualifikation des Autors entsprechen.

H. MITTER, Graz

Allgemeine und physikalische Chemie. Von W. SCHULZE. Vierte, neubearbeitete Auflage. I. Teil. (Sammlung Göschen: Band 71.) Mit 10 Textabb., 138 S. DM 2.40. — II. Teil. (Sammlung Göschen: Band 698/698a.) Mit 37 Textabb., 175 S. DM 4.80. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1955/56.

Der Autor hat den Versuch unternommen, in dem engen Raum zweier Bändchen [das dritte (Molekülbau) liegt noch nicht vor] ein Gebiet darzustellen, das „den Verlauf chemischer Vorgänge mit physikalischen Hilfsmitteln“ untersucht. Der Physiker findet daher in dem I. Teil vieles aus seinem Gebiet wieder. Er enthält fünf Kapitel: Einleitung, Beschreibung von Zuständen homogener Systeme, Kennzeichnung chemisch reagierender Systeme, Gesetze des Wärme- und Arbeitsaustausches und homogene Mehrstoffsysteme; somit wird im wesentlichen die Thermodynamik behandelt. Der II. Teil setzt die Thermodynamik mit den Kapiteln über heterogene Einstoffsysteme, heterogene Mehrstoffsysteme fort. Die restlichen vier Kapitel behandeln Elektrochemie, Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, Atombau, Elektronenhülle des Atoms und chemische Bindung.

Trotz der großen Vielseitigkeit der Physikalischen Chemie hat der Verfasser darauf verzichtet, auf andere Darstellungen in derselben Reihe zu verweisen, wo Kapitel wie Thermochemie, Elektrochemie (2 Bde.), Physikalisch-chemische Rechenaufgaben, Atomphysik und andere ausführlicher dargestellt werden. Dadurch wäre viel Raum gespart worden, den man für eine breitere Darstellung solcher Gebiete hätte benützen können, die „Physikalische Chemie“ im eigentlichen engeren Sinne sind, wie z. B. die Reaktionskinetik. Daß solche Verweise

unterblieben, könnte man durch den Wunsch nach größerer Einheitlichkeit der Darstellung erklären. Ob eine solche erreicht wurde, mag man dahingestellt sein lassen. Es fällt unter anderem auf, daß das BOHRSCHE Atommodell als § 24 im Abschnitt über Leitfähigkeit und Überführung und dann noch einmal in demselben Band im Abschnitt über Atombau als § 86 behandelt wird. Im Sachregister des I. Teiles ist das Stichwort Zweiter Hauptsatz nicht enthalten, wohl aber irrev. Kreisprozesse, dann irrev. Prozesse nicht dagegen reversible Prozesse. Man findet Gläser, Fehlordnung, vermißt diese aber im Sachregister des II. Teiles, der sich unter anderem mit Festkörpern befaßt. Man sucht vergeblich den Namen NERNST, findet dafür aber ULLICH, SCHOTTKY u. a. Dies beeinträchtigt keineswegs den Wert der Bändchen an sich, der Referent glaubt aber in dieser etwas ungleichmäßigen Berücksichtigung der Stichworte etwas vom Charakter des Textes wiedererkennen zu können.

Auf S. 46 des I. Teiles wird δQ als unvollständiges Differential dem vollständigen dU gegenübergestellt. Es heißt dann: „ $\delta Q/dT$ ist also *kein* Differentialquotient nach den Regeln der Mathematik, sondern ein Quotient aus zwei endlichen, allerdings sehr kleinen Größen“. Dies ist mißverständlich ausgedrückt, denn die Wärme ist zwar keine Zustandsfunktion im bekannten Sinne, aber nach Festlegung einer bestimmten, gerade betrachteten Zustandsänderung eine differenzierbare Funktion der Temperatur. Die Tatsache, daß δQ kein exaktes Differential ist, ändert nichts daran, daß $\delta Q/dT$ oder besser $\partial Q/\partial T$ ein „echter Differentialquotient“ ist.

Der Stil des Buches ist klar und einfach. Text und Gleichungen stehen in einem glücklichen Verhältnis. Wenn auch die Bändchen Anfängern nur mit Vorbehalten zu empfehlen sind, wird sie der Physiker gerne zum Nachschlagen benützen.

L. BREITENHUBER, Graz

Nuclear Radiation Detectors. Von J. SHARPE. (Methuen's Monographs on Physical Subjects.) Mit Textabb., 179 S. London: Methuen & Co. Ltd. — New York: J. Wiley & Sons, Inc. 1955. 11 s. 6 d. net.

Der Autor behandelt in sechs kurzen Kapiteln die Meßgeräte der Radioaktivität und der Kernstrahlung allgemein und erklärt dabei sämtliche wichtigen theoretischen Grundlagen. So findet man einen Abschnitt über die Wechselwirkung von neutralen und geladenen Teilchen mit Materie und Abschnitte über die theoretischen Möglichkeiten einer Teilchenzählung. Abschließend werden die verschiedenen Meßgeräte beschrieben.

Das Werk ist äußerst übersichtlich und mit zahlreichen Figuren und Tabellen ausgestattet. Jede Tabelle und jeder Abschnitt ist mit zahlreichen Literaturhinweisen versehen. Dadurch gewinnt das Buch eine große Bedeutung als Nachschlagswerk, umso mehr, da es in der Größe einem Taschenbuche ähnelt. Darüber hinaus ist es dem Verfasser gelungen, die Probleme leicht verständlich zu erklären, so daß das Büchlein sicher auch jenen nützlich sein wird, die sich hier erst einarbeiten möchten.

H. ZINGL, Graz

Gruppentheorie. Von W. SPECHT. (Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften: Band 82.) VII, 457 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. DM 66.—, geb. DM 69.60.

Die allgemeine Gruppentheorie, deren Entwicklung gleichzeitig mit der Neubegründung der Algebra nach 1920 begann, ist inzwischen zu einem umfangreichen Teilgebiet der Mathematik mit einer großen Fülle interessanter Resultate angewachsen, die mit den Namen O. SCHREIER, R. BAER, B. H. NEUMANN, A. G. KUROSCH u. a. verbunden sind. Einer der besten Kenner der Gruppentheorie,

Prof. SPECHT, gibt in dem vorliegenden Band eine hervorragende Darstellung dieser Disziplin. Selbstverständlich kann damit nur eine Auswahl aus dem Gesamtgebiet geboten werden, die jedoch von den Grundlagen bis zu neuesten Ergebnissen führt.

Das Buch ist in drei Teile gegliedert: Der 1. Teil bringt die Grundlagen (Definition, Untergruppen, Homomorphie und Isomorphie, Gruppen mit Operatoren, abstrakte Gruppeneigenschaften), im 2. Teil werden freie und direkte Zerlegung von Gruppen behandelt (freie Gruppen, definierende Relationen, Untergruppensatz, freie Zerlegung, direkte Zerlegung, Theorie der Abelschen Gruppen, primäre Gruppen), während der 3. Teil der allgemeinen Strukturtheorie gewidmet ist (Theorie der Normalfolgen, Kompositionenfolgen, Theorie der p -Gruppen, Erweiterungstheorie). In einem Anhang wird auf die entsprechenden Originalarbeiten und auf weitergehende Arbeiten hingewiesen. Die Darstellung ist sehr klar und wird durch eine strenge Gliederung unterstützt; der außerordentlich reiche Stoff zwingt zu einer gewissen Kürze im Ausdruck. Obwohl überall möglichste Allgemeinheit angestrebt wird, versäumt es der Verfasser nicht, den Sachverhalt gegebenenfalls an Beispielen zu erläutern. An Vorkenntnissen ist die Vertrautheit mit den Elementen der Mengenlehre wünschenswert; jedoch sind auch diese Dinge einleitend zusammengestellt. Notwendig für das Studium des Buches ist — wie zu erwarten — eine gewisse Bereitschaft für abstraktes Denken.

Dieses Standardwerk der Gruppentheorie sollte in keiner mathematischen Bibliothek fehlen.

A. FLORIAN, Graz

Einführung in die höhere Mathematik. Von K. STRUBECKER. Band I: Grundlagen. Mit 338 Textabb., XV, 821 S. München: R. Oldenbourg. 1955. DM 36.—.

Dieses auf drei Bände berechnete Werk, dessen erster Band mit 821 Seiten nun erschienen ist, soll einen Grundriß der höheren Mathematik geben: außer an „reine“ Mathematiker wendet es sich an die Praktiker auf den technischen Hochschulen, Chemiker, Physiker u. ä. Die Darstellung ist breit und immer reich mit historischen Bemerkungen sowie sehr vielen Beispielen aus allen Wissenschaftsbereichen versehen. Der reiche Stoff dieses den Grundlagen gewidmeten ersten Teiles ergibt sich aus dem Inhaltsverzeichnis: I. Zahlenrechnen, ungenaue Zahlen, elementare Fehlerrechnung und elementare Zahlentheorie, II. elementare algebraische Funktionen, komplexe Zahlen, ebene Vektoren, Polynome, Interpolation, affine und projektive Geometrie, III. Grenzwerte und unendliche Reihen, IV. Exponentialfunktion, Kreis- und Hyperbelfunktionen, stetige Funktionen und Umkehrfunktionen; logarithmischer Rechenstab. Man wird dem so glücklich begonnenen Werk auch weiterhin ein gutes Fortschreiten wünschen.

H. HORNICH, Graz

Surveys in Mechanics. A collection of surveys of the present position of research in some branches of mechanics, written in commemoration of the 70th birthday of GEOFFREY INGRAM TAYLOR. Herausgegeben von G. K. BATCHELOR und R. M. DAVIES. (Cambridge Monographs on Mechanics and Applied Mathematics). Mit Textabb., V, 475 S. Cambridge: At the University Press. 1956. 50 s.

Diese Sammlung soll einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Mechanik geben und ist zum 70. Geburtstag von Sir GEOFFREY I. TAYLOR herausgebracht worden. Nach einer biographischen Notiz über den Jubilar und sein Werk findet man hier Beiträge von Kollegen und Freunden aus dem gesamten Fachgebiet. So behandelt beispielsweise R. HILL die Mechanik der quasistatischen plastischen Deformation in Metallen, N. F. MOTT die Dislokationen in kristallinen Festkörpern, R. M. DAVIES die Spannungswellen in Festkörpern usf. Jeder dieser

Beiträge bringt nach einer kurzen theoretischen Einführung auch die wichtigsten experimentellen Erkenntnisse, sowie die entsprechenden Literaturnachweise. Sehr schöne photographische Aufnahmen von experimentellen Ergebnissen, übersichtliche Tabellen und Abbildungen sorgen für eine rasche Einarbeitung in die behandelnden Gebiete. Dieser Band ist geeignet, der bekannten Cambridge Monographie über Mechanik und angewandte Mathematik zur Ehre zu gereichen.

P. URBAN, Graz

Structure of a Group and the Structure of its Lattice of Subgroups. Von M. SUZUKI. (Ergebnisse der Mathematik und ihrer Grenzgebiete. Neue Folge: Heft 10.) VII, 96 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. DM 16.50.

Dieses Bändchen behandelt den Zusammenhang zwischen der Struktur einer Gruppe und der Struktur des Verbandes ihrer Untergruppen. Es gibt, wie es naturgemäß die Aufgabe der „Ergebnis-Hefte“ ist, eine möglichst konzentrierte und klare Übersicht über das betreffende Gebiet nach dem gegenwärtigen Stand, wobei auch einige bisher unveröffentlichte Ergebnisse des Verfassers eingeflochten sind. Es schließt hier auch insofern eine fühlbare Lücke, als seit 1928 mit dem Nachweis von nicht isomorphen Gruppen mit gleicher Situation der Untergruppen durch A. ROTTLÄNDER (Math. Z. 28, 641—653) wohl eine umfangreiche Literatur an Einzelarbeiten zu diesem Thema angewachsen ist, jedoch eigentlich eine zusammenhängende Darstellung, deren dieser Gegenstand gewiß wert erscheint, fehlt. Eingehende Kapitel sind den Isomorphismen und Homomorphismen des Untergruppenverbandes gewidmet. — Das Werk ist auch für den in der Gruppentheorie oder Zahlentheorie durchschnittlich Orientierten gut lesbar; weitere Spezialkenntnisse daraus mutet es dem Leser nicht zu.

A. AIGNER, Graz

Taschenbuch der Hochfrequenztechnik. Unter Mitarbeit zahlreicher Fachleute herausgegeben von H. MEINKE und F. W. GUNDLACH. Mit 1856 Texttab.,, XXVIII, 1408 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956. Geb. DM 69.—.

Die letzten beiden Jahrzehnte brachten nicht zuletzt durch die Forcierung der Forschung während der Kriegsjahre für die Hochfrequenztechnik eine stürmische Fortentwicklung, die vor allem durch das Vordringen zu immer höheren Frequenzen gekennzeichnet war. Gründliche wissenschaftliche Entwicklungsarbeit zahlreicher Fachleute hat diesen Fortschritt ermöglicht und gefördert, ein umfangreiches gesichertes Wissen wurde erarbeitet und liegt heute in Form unzähliger Veröffentlichungen in der Fachliteratur der ganzen Welt fest.

In Anbetracht des enormen Umfangs dieses Wissensgebietes und der Fülle des bisher erarbeiteten Stoffes machte sich schon seit langem das Fehlen eines neuzeitlichen zusammenfassenden wissenschaftlichen Nachschlagwerkes in deutscher Sprache unangenehm bemerkbar. Um diesem Mangel endlich abzuhelfen, entschlossen sich zwei namhafte deutsche Wissenschaftler zur Herausgabe dieses Taschenbuches. Es gelang ihnen 37 Mitarbeiter aus führenden deutschen Forschungsinstituten, Entwicklungsstellen und Firmen zur Mitwirkung heranzuziehen und in vorbildlicher Zusammenarbeit und Anpassung aufeinander schufen sie eine Darstellung des neuesten Standes der Erkenntnis in einwandfreier und zuverlässiger Form. Wie die Herausgeber selbst bemerken, ist das Taschenbuch nicht als Lehrbuch gedacht; es soll in erster Linie ein Nachschlagewerk bei der Arbeit des Hochfrequenzingenieurs sein, es soll ihm Kurven, Formeln und Daten liefern und ihm die wissenschaftlichen Grundlagen für seine Forschungs- und Entwicklungsarbeiten geben. Ein ausführliches Inhaltsverzeichnis und ein großes Stichwortverzeichnis sollen die Benutzung erleichtern.

Die grundlegenden Entwicklungen der HF-Technik im Zusammenhang mit ihrer Anwendung zur Nachrichtenübermittlung standen bei der Gestaltung des Inhalts im Vordergrund. Bewußt fortgelassen sind einerseits die Randgebiete der Nachrichtenübertragung, wie Elektroakustik und Fernsehen, andererseits die Anwendungen der HF-Technik außerhalb der Nachrichtenübertragung, wie Funkpeilung, Funkortung und HF-Medizin. Um den Inhalt kurz anzudeuten: Man kann diesen in drei Hauptteile gliedern, von denen jeder wieder zahlreiche Haupt- und Unterabschnitte umfaßt. Im ersten Teil werden Bauelemente und Schaltungstheorien, homogene Leitungstypen, HF-Kabel, Hohlleiter, Resonatoren, sämtliche Arten von Antennen verschiedenster Konstruktionen und Verwendungszwecke, Probleme der Wellenausbreitung, Theorie und Technik von Heißleitern, Richtleitern und Transistoren sowie schließlich Elektronen- und Laufzeitröhren ausführlich in Formeln, Tabellen, Diagrammen und Skizzen dargestellt. Während sich der erste Teil vornehmlich mit den Einzelementen der HF-Technik befaßt, beinhalten die Abschnitte des zweiten Teiles die praktische Anwendung derselben bei Vor- und Leistungsverstärkern, Senderverstärkern, Gleichrichterschaltungen, Misch- und Oszillatorschaltungen, Impulsgeneratoren sowie nebst vielen anderen die Probleme der Modulation. Im letzten Teil schließlich wird im Zusammenhang mit der Nachrichtentechnik auf deren allgemeine Probleme, spezieller auf Sender und Empfänger, sowie auf die HF-Meßtechnik eingegangen. Den Abschluß jedes Abschnittes bilden ausführliche Verzeichnisse der in- und ausländischen Literatur aus der Zeit bis einschließlich dem Jahre 1954.

Für die Formeldarstellung wird das vom Ausschuß für Einheiten- und Formelwesen ausgearbeitete System der Größengleichungen (DIN 1313) als Grundlage verwendet, wodurch bei Benützung des angeführten Einheitensystems lästige Zahlenfaktoren bei quantitativen Auswertungen fortfallen.

Zusammenfassend kann über dieses schon lange erwartete Fachbuch nur das beste Zeugnis ausgestellt werden. Neben der geschickten Bewältigung dieses umfangreichen Stoffes ohne Verlust an Exaktheit, Klarheit und Übersicht soll nicht zuletzt die erzielte Einheitlichkeit der Darstellung lobend hervorgehoben werden, die nur das Resultat einer guten Zusammenarbeit aller beteiligen Mitverfasser sein kann. Auch Druck und Ausstattung im bewährten „Taschenbuchstil“ des Springer-Verlages sind vorzüglich.

K. OROSZY, Graz

An Introduction to Interferometry. Von S. TOLANSKY. Mit zahlreichen Textabb., VIII, 223 S. London-New York-Toronto: Longmans, Green and Co. 1955. 21 s.

Vorliegendes Werk bringt in englischer Sprache eine didaktisch ganz ausgezeichnete Einführung in das Gesamtgebiet der Interferenzerscheinungen. Zahlreiche übersichtliche Strichzeichnungen, sowie einige Bildtafeln tragen wesentlich zum Verständnis des behandelten Stoffes bei. Das Buch, welches für Studierende der Physik gedacht ist, dürfte jedoch auch für den schon im Beruf stehenden Physiker von großem Nutzen sein.

Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick werden die Grunderscheinungen der Interferenz behandelt. Es folgen die FRESNELSchen Spiegel- und Prismenversuche, das Interferometer von JAMIN, von RAYLEIGH und die FIZEAUSCHE Interferenzanordnung. Relativ breiten Raum nimmt die Beschreibung der von MICHELSON erdachten Interferenzanordnung und der gemeinsam mit MORLEY für die Relativitätstheorie so wichtigen Experimente ein. Auch die praktische Durchführung der Eichung des Urmeters in Wellenlängen der roten Cadmiumlinie, sowie einige Anwendungen des MICHELSON-Interferometers werden angeführt.

Nahezu die Hälfte des Buches ist den Mehrfach-Interferenzen gewidmet. Man erfährt hier von berufener Seite (S. TOLANSKY ist ja als der eigentliche Entdecker

der Vielstrahl-Interferenzen anzusehen), welchen überaus großen Gewinn an Genauigkeit man durch Anwendung dieses Verfahrens erzielen kann. Eine etwas modifizierte Anordnung von Fabry-Perot (es werden Glasplatten mit sehr gut reflektierenden aufgedampften Schichten verwendet) wird beschrieben und einige Anwendungsbeispiele gegeben. Auch Weißlicht wird erfolgreich für Mehrfachinterferenzen herangezogen. Die letzten beiden Kapitel behandeln Interferenzen in Kristallen unter Verwendung von polarisiertem Licht, sowie zwei Interferenzspektroskope.

Es sei nicht verschwiegen, daß das letzte Drittel des Buches dem Leser doch schon einige Konzentration abverlangt. Hinweise auf die Originalliteratur werden nicht gegeben, wohl aber wird auf einige einschlägige Werke hingewiesen. Ein auf alle Fälle lesenswertes Buch.

A. STARZACHER, Graz

Radioaktive Standardpräparate. Von C. F. WEISS. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1956. DM 18.60.

Im ersten Teil des Buches, dessen Erscheinen sehr zu begrüßen ist, werden Eigenschaften, Herstellung und Graduierung von Standardsubstanzen, geordnet nach α -, β -, γ - und Neutronenstrahlern, ausführlich behandelt. Es wurde hier eine Fülle von Material zusammengetragen, das vor allem für den Praktiker wertvoll ist, der in irgend einer Form mit radioaktiven Präparaten arbeitet.

Der zweite Teil befaßt sich allgemein mit den Absolutmethoden zur Bestimmung der Aktivität von Präparaten (Ionisationsmethoden, Zählmethoden, kalorimetrische Methoden) und ist als Ergänzung und Erweiterung des ersten Teiles gedacht. Wenngleich dieser Abschnitt im Vergleich zum ersten etwas kurz geraten ist, vermag er doch manchen wertvollen Hinweis zu geben, wozu auch die zahlreichen Literaturangaben ihren Beitrag leisten. Die Darstellungsweise ist klar und übersichtlich und wird durch Skizzen, hauptsächlich von apparativen Anordnungen, unterstützt. Das Werk sollte in keiner einschlägigen Bibliothek fehlen.

L. HANKE, Graz

Neuere Untersuchungen über eindeutige analytische Funktionen. Von H. WITTICH. (Ergebnisse der Mathematik und ihre Grenzgebiete. Neue Folge: Heft 8.) Mit 31 Textabb., IV, 163 S. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1955. DM 25.60.

Das vorliegende Buch befaßt sich mit einer Reihe von Fragen, die sich im Anschluß an R. NEVANLINNAS „Eindeutige analytische Funktionen“ ergeben. Im Vordergrund stehen die Hauptsätze der Wertverteilungslehre, die ihren Ausgangspunkt im PICARDSchen Satz hat und nun zu einem zentralen Gebiet der Funktionentheorie wurde. Der Bericht umfaßt eine große Anzahl von Arbeiten aus den letzten 20 Jahren und kommt damit dem gewiß weit verbreiteten Wunsch nach einer zusammenhängenden Darlegung dieses Gebietes nach. Die Darstellung ist klar und eindringlich, auf weitere Ergebnisse wird stets hingewiesen. Die ersten vier Kapitel umfassen die Theorie des Maximalgliedes der ganzen Funktionen (mit einem Beweis des kleinen PICARDSchen Satzes) und die Hauptsätze der Wertverteilungslehre sowie die Umkehrung des zweiten Hauptsatzes. Das 5. Kapitel gilt den Anwendungen auf gewöhnliche Differentialgleichungen, 6. Konforme und quasikonforme Abbildungen, 7. Über das Typenproblem, 8. Das Umkehrproblem der Wertverteilung, 9. Funktionen mit beschränktem DIRICHLET-Integral.

A. FLORIAN, Graz

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Abbildungen: Sie müssen, wenn auch nur skizziert, doch so weit ausgeführt sein, daß für den dem Thema fernstehenden Verlagszeichner keine Unklarheiten bestehen. Jede Zeichnung ist zu beschriften; die Beschriftung soll das Lesen der Zeichnung auch ohne langes Suchen im Text ermöglichen. Sie ist, als Beschriftung der Abb. Nr.... kenntlich gemacht, an der gewünschten Stelle des Textes einzufügen. Die Zeichenvorlage ist der Abhandlung auf gesondertem Blatt, das zwecks Vermeidung von lästigen Verwechslungen durch Autorennamen und Arbeitsstitel gekennzeichnet sein soll, beizulegen. Man veresse nicht, daß Figurenwiedergabe und Textherstellung zwei gesonderte Arbeitsgänge sind, die erst nach der ersten Korrektur zusammenlaufen.

Formeln: Der Setzer versteht im allgemeinen nichts vom Sinn der Formeln und hält sich genau an die Vorlage. Korrekturen an gesetzten Formeln bedingen einen unverhältnismäßig großen Aufwand an Mehrarbeit. Unverhältnismäßig in bezug auf die geringe Mehrarbeit, die der Verfasser hat, wenn er Buchstaben und Formelzeichen deutlich und unmißverständlich schreibt, bzw. malt. — Die Formelzeichen sollen womöglich den AEF-Normen entsprechen oder den in den beiden Handbüchern der Physik verwendeten Zeichen angeglichen sein. — Längere mathematische Ableitungen sollen gegebenenfalls in einem mathematischen Anhang zusammengestellt werden; soweit gekürzt, daß der Fachmann den Rechengang übersehen und eventuell kontrollieren kann. Im Text ist raumsparende Schreibweise anzu-

wenden, also $(a + b)/c$ statt $\frac{a + b}{c}$ oder $e^{-E/kT}$ statt $e^{-\frac{E}{kT}}$.

Zitate ebenso wie Anmerkungen werden als Fußnoten mit durch die Arbeit fortlaufender Numerierung (zur Erleichterung der Rückverweisung, bzw. zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen) gebracht. Als Zitatumuster (vergleiche die Handbücher oder die S.-B. der Akademie): A. J. DEMPSTER, Nature 136, 180 (1935).

Autorenkorrekturen, das heißt nachträgliche Textänderungen, werden, soweit sie 10% der Satz-kosten überschreiten, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Soeben erschien:

Physikalische Chemie der Kontakt-Katalyse

Bearbeitet von

J. Block, P. Brovetto, F. H. Constable, A. G. Nasini, G. Natta
H. Noller, R. Rigamonti, G. Saini, G.-M. Schwab

Mit 119 Abbildungen im Text. VII, 779 Seiten. Gr.-8°. 1957

(Handbuch der Katalyse, Band V, Heterogene Katalyse II)

S 1104.—, DM 184.—, sfr. 188.40, \$ 43.80

Ganzleinen S 1128.—, DM 188.—, sfr. 192.50, \$ 44.75

Das „Handbuch der Katalyse“, von dem die Bände I—IV und VI—VII unter schwierigsten Umständen in den Jahren 1940—1943 zum Abschluß gebracht werden konnten, hat sich seither als das wissenschaftliche Standardwerk dieses Gebietes im In- und Auslande bewährt. Es ist jedoch von den Benutzern stets störend empfunden worden, daß gerade der Band, der nach der ganzen Anlage das Herzstück gebildet hätte, durch die Ereignisse am Erscheinen verhindert wurde. Zwischen dem vierten Bande, der die physikalischen Voraussetzungen der heterogenen Katalyse behandelt, und dem sechsten, der ihre Sondergebiete darstellt, klapft eine Lücke. Diese ist jetzt durch den Band V geschlossen worden, und es ist in Anbetracht der inzwischen erfolgten Entwicklung der Kenntnisse über Adsorption, Kinetik und Mischkatalyse vielleicht sogar gut, daß es erst jetzt geschehen ist, so daß das Handbuch einen ganz modernen Teil enthält. Einer der ältesten Begründer der Theorie der aktiven Zentren äußert sich hier zu den neueren Entwicklungen, die italienische Schule behandelt in grundsätzlicher Weise Theorie und Quantenstatistik der Adsorption, und der Herausgeber mit seinen Mitarbeitern hat die Kinetik der heterogenen Katalyse nach dem neuesten Stand zusammenfassend dargestellt und die entscheidenden Fortschritte der letzten Jahre aufgenommen. Das wichtige Gebiet der Mischkatalyse findet seine erste systematische handbuchmäßige Darstellung von kompetenter Seite. Der Band wird nicht nur für die Besitzer des Stammwerkes, sondern darüber hinaus für jeden technisch oder wissenschaftlich an der Katalyse Interessierten von Bedeutung sein.

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

Soeben erschien:

Galvanotechnik

Von

Jean Billiter

Dr. phil., emer. a. o. Professor an der Universität Wien

Zweite, neubearbeitete und erweiterte Auflage

Mit 154 Textabbildungen. VIII, 441 Seiten. Gr.-8⁰. 1957

Ganzleinen S 396.—, DM 66.—, sfr. 67.60, \$ 15.70

JEAN BILLITER, der Klassiker der technischen Elektrochemie und einer der erfahrensten Experten auf diesem Gebiet, hat in der vorliegenden zweiten Auflage seiner bekannten „Prinzipien der Galvanotechnik“ die großen Fortschritte der beiden letzten Jahrzehnte mit verarbeitet. Diese Fortschritte erstrecken sich in erster Linie auf eine bessere Kenntnis des Vorganges der Niederschlagsbildung und aller Faktoren, die auf die Struktur galvanischer Überzüge Einfluß nehmen, sowie auf die praktischen Vorteile, welche die Technik daraus gewonnen hat. Ausgehend von einer knappen Darstellung der Grundprinzipien bringt der Verfasser eine Phänomenologie der kathodischen Bildung von Metallniederschlägen und befaßt sich eingehend mit jüngeren Forschungsarbeiten. Den Hauptteil des Werkes nehmen die Erörterung der praktischen Anwendungen, die spezielle Galvanotechnik der einzelnen Metalle nebst Vorbehandlung, Prüfung der Stücke usw. ein. In einem Schlußkapitel werden auch anodische Prozesse, insbesondere die Eloxierung und Elektropolierung, behandelt.

Inhaltsübersicht

Die Prinzipien. Vorgänge an der Kathode. — **Phänomenologie der kathodischen Bildung von Metallniederschlägen.** Abscheidungsweise. Einfluß der Wahl der Arbeitsbedingungen auf die Abscheidungsform. Einfluß auf die Abscheidungsform. Diverses. — **Angewandte Galvanotechnik.** Richtlinien. Allgemeines über die Installation. Vorbehandlung der Werkstücke. Spezielle Galvanotechnik einzelner Metalle. Galvanische Überzüge aus Legierungen. Die wichtigsten Prüfungsmethoden von Metallüberzügen. Anodische Prozesse. — **Namen- und Sachverzeichnis.**